THE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH

LIBRARY OF THE
THEOLOGICAL SEMINARY,
LANCASTER, PA.

Digitized by the Internet Archive
in 2019 with funding from
Brigham Young University

https://archive.org/details/chemie00leip

DIE

KULTUR DER GEGENWART

IHRE ENTWICKLUNG UND IHRE ZIELE

HERAUSGEGEBEN VON PAUL HINNEBERG

DRITTER TEIL

MATHEMATIK · NATURWISSENSCHAFTEN MEDIZIN

DRITTE ABTEILUNG

ANORGANISCHE NATURWISSENSCHAFTEN

UNTER LEITUNG VON E. LECHER

ZWEITER BAND

CHEMIE

UNTER REDAKTION VON E. v. MEYER

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE

UNTER REDAKTION VON FR. RINNE

VERLAG VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG UND BERLIN 1913

QD
31.2
.M49x
1913

CHEMIE

UNTER REDAKTION VON E. v. MEYER

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE

UNTER REDAKTION VON FR. RINNE

BEARBEITET VON E. v. MEYER · C. ENGLER UND L. WÖHLER
O. WALLACH · R. LUTHER · W. NERNST · M. LE BLANC · A. KOSSEL
O. KELLNER UND H. IMMENDORF · O. WITT · FR. RINNE

MIT 53 ABBILDUNGEN IM TEXT

VERLAG VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG UND BERLIN 1913

COPYRIGHT 1913 BY B. G. TEUBNER IN LEIPZIG.

ALLE RECHTE, EINSCHLIESSLICH DES ÜBERSETZUNGSRECHTS, VORBEHALTEN.

THE LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH

VORWORT DES TEILES CHEMIE.

Die Chemie in ihrer Gesamtheit und Vielseitigkeit für das große Sammelwerk: Kultur der Gegenwart zu bearbeiten, ist eine höchst schwierige Aufgabe gewesen, da zum Verständnis dieser so mächtig in die Höhe, Breite und Tiefe gewachsenen Wissenschaft die Bekanntschaft mit ihren Grundlagen, mit den wichtigsten chemischen Begriffen nötig ist.

Zur Einführung des Lesers in diese Grundvorstellungen und zugleich in die eigenartige Entwicklung der Chemie sollen die beiden ersten historischen Abschnitte dienen, die der Unterzeichnete bearbeitet hat. Wegleitend war ihm dabei Goethes Wort: „Die Geschichte der Wissenschaft ist die Wissenschaft selbst".

Die Erwägung, daß die Chemie, die sich in einem Zeitraum von 120 Jahren zu einem der umfang- und inhaltreichsten Zweige der Naturwissenschaften entfaltet hat, nicht nur sich selbst dient, vielmehr fast alle andern naturwissenschaftlichen Zweige reich befruchtet, führte zwanglos zu einer dieser Tatsache entsprechenden Einteilung des gewaltigen Stoffes.

Dank der freudigen Bereitwilligkeit hervorragender, in den verschiedenen Bereichen der Chemie tätiger Forscher konnte jeder Abschnitt des Werkes so gestaltet werden, daß er ein treues Abbild der Entwicklung und des Bestandes der Einzelgebiete darbietet. Naturgemäß sind nach den zwei ersten geschichtlichen Abschnitten die beiden, in sich geschlossenen Hauptteile der Chemie, die anorganische und die organische, dargestellt (III und IV).

Ein tragisches Geschick waltete über ersterer; nacheinander wurden durch jähen Tod R. Abegg (Breslau) und H. Erdmann (Berlin) der Aufgabe, die sie liebevoll übernommen hatten, entrissen. Der Unterzeichnete war dann so glücklich, in C. Engler (Karlsruhe) und dessen Schüler L. Wöhler (Darmstadt) neue Mitarbeiter zu gewinnen. — Die organische Chemie ist von O. Wallach (Göttingen), behandelt worden.

Die alten, seit drei Jahrzehnten neu belebten Beziehungen der Chemie zu ihrer älteren Schwester, der Physik, erheischten eine gesonderte Bearbeitung, die in dem fünften Abschnitt in vier Einzelkapiteln von den bekannten Physiko-Chemikern M. Le Blanc (Leipzig), R. Luther (Dresden), W. Nernst (Berlin) ausgeführt wurde.

Die folgenden Abschnitte (VI, VII, VIII), in denen die Chemie als Stütze und treue Helferin der Physiologie, des Ackerbaus und der chemischen Technik geschildert ist, haben Albr. Kossel (Heidelberg), O. Kellner und nach

seinem plötzlichen Hinscheiden H. Immendorff (Jena), endlich O. Witt (Berlin) bearbeitet.

Daß die einzelnen Abschnitte nicht völlig gleichartig bearbeitet werden konnten, erklärt sich ohne weiteres aus der Verschiedenheit ihres Inhaltes. Ebenso ist die Tatsache begreiflich, ja berechtigt, daß Wiederholungen wichtiger Dinge sich nicht vermeiden ließen, da sonst empfindliche Lücken und Störungen des Zusammenhanges in der Darstellung entstanden wären.

Möge dem Versuche, die Chemie in ihren inhaltreichen Einzelgebieten und mit ihren wissenschaftlichen, sowie praktisch bedeutsamen Ergebnissen einem größeren Leserkreise nahezubringen, ein erfreulicher Erfolg beschieden sein!

Dresden, 9. März 1913.

E. VON MEYER.

VORWORT DES TEILES ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE.

Als es bei der Gruppierung des naturwissenschaftlichen Stoffes zu harmonischen Einheiten des großen Werkes der „Kultur der Gegenwart" darauf ankam, den Darlegungen über die kristallographische und mineralogische Wissenschaft ihren Platz zu geben, trat die Tatsache in den Vordergrund der Überlegungen, daß die Lehre von den Kristallen und Mineralien durch die Art ihrer Untersuchungsmethoden und allgemeinen Ergebnisse, auch in ihrer geschichtlichen Entwicklung mit Chemie in engstem Zusammenhange steht. Es erschien daher als eine glückliche Kombination, die Übersicht von Chemie, Kristallographie und Mineralogie in der Geschlossenheit eines Bandes darzubieten.

In diesem Sinne eines harmonischen Anschlusses der kristallographisch-mineralogischen an die chemischen Erörterungen wurde von der Besprechung spezieller mineralogischer Ergebnisse abgesehen, und nach einführenden Betrachtungen versucht, ein übersichtliches Bild zu entwerfen insbesondere vom allgemeinen geometrischen, physikalischen und chemischen Wesen der kristallinen Materie, von den Beziehungen zwischen Geometrie und Physik zur Chemie der kristallinen Stoffe sowie von den chemischen Umständen ihres Werdens und Vergehens in der festen Erde, an deren Aufbau das Kristalline den allergrößten Anteil nimmt.

Es ist der Wunsch des Verfassers, daß sein kleines Werk in dem weiten Leserkreise, den die „Kultur der Gegenwart" sich erwerben möge, aufs neue die schwesterliche Zusammengehörigkeit der chemischen und mineralogischen Wissenschaft bekunde, ganz im Sinne des Begründers der Kristallographie Réné Just Haüy und späterer großer Forscher wie Franz Eilhard Mitscherlich, Friedrich Wöhler, Robert Wilhelm Bunsen, Jacobus Henricus van't Hoff und vieler sonst, an welche Chemiker und Mineralogen in gleicher Weise ein dankbares Gedenken pflegen.

Leipzig, den 17. März 1913.

F. RINNE.

CHEMIE.

INHALTSÜBERSICHT.

ERSTER ABSCHNITT.

Seite

ENTWICKLUNG DER CHEMIE VON ROBERT BOYLE BIS LAVOISIER (1660—1793) VON E. VON MEYER (DRESDEN) . . . . . 1—25

Einleitung 1. Robert Boyle und seine Zeitgenossen 3. Phlogistontheorie: Becher, Stahl 5. Fortschritte der Chemie im phlogistischen Zeitalter: Marggraf, Scheele, Bergmann 9. Entwicklung der pneumatischen Chemie: van Helmont, Cavendish 11. Entdeckung des Sauerstoffs: Seheele, Priestley Bayen 12. Lavoisier und sein Werk 14. Oxydationstheorie 17. Ende der Phlogistonlehre 18. Antiphlogistische Chemie: Berthollet, Fourcroy, G. de Morveau 20. Chemische Unterrichtsmittel 22. Rückblick 23.

ZWEITER ABSCHNITT.

DIE ENTWICKLUNG DER CHEMIE IM NEUNZEHNTEN JAHRHUNDERT DURCH BEGRÜNDUNG UND AUSBAU DER ATOMTHEORIE VON E. VON MEYER (DRESDEN) . . . . . 26—80

Vorgeschichte der chemischen Atomtheorie: Richter, Proust 26. Daltons Atomtheorie 28. Entwicklung der Atomlehre in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts: Gay Lussac, Davy, Berzelius 32. Ausgestaltung der Atomtheorie durch Berzelius 35. Zeichensprache 38. Atomgewichte 41. Schwankungen dieser 43. Verbindungsgewichte oder Äquivalente 44. Elektrochemische Theorien, Dualismus: Davy, Berzelius 46. Unitarismus, Theorie der Wasserstoffsäuren 50. Liebig, Wöhler 54. Radikal- und Substitutionstheorien 56. Typentheorie: Laurent und Gerhardt 59. Lehre von der Valenz: Frankland, Kolbe 61. Strukturtheorie: Kekulé 65. Organisch-chemische Forschung in den letzten 50 Jahren: Isomerie, Tautomerie, Stereoisomerie u. a. 66. Unorganische Chemie seit 1860 69. Periodisches System der Elemente 72. Bedeutung der physikalischen Chemie 77. Schluß 79. Literatur für die Abschnitte I und II 80.

DRITTER ABSCHNITT.

Seite

ANORGANISCHE CHEMIE VON C. ENGLER (KARLSRUHE) UND L. WÖHLER (DARMSTADT) . . . . . 81—196

Allgemeiner Teil 81—104.

Chemische Verbindung, Gemenge, Lösung 81. Element; Atom- und Molekulargewicht 82. Periodisches System 84. Häufigkeit der Elemente 85. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht 87. Elektrolytische Dissoziation 89. Äquivalent und Valenz 90. Metalle, Metalloide; Basen, Säuren 91. Salze 93. Komplex- und Doppelsalze 96. Schwermetalle; Edelmetalle und Edelgase; Katalyse 98. Kolloide 100. Analyse 102.

Spezieller Teil 105—196.

Sauerstoff 105. Wasserstoff 109. Wasser 111. Stickstoff und seine Verbindungen 114.

I. Gruppe der Elemente im periodischen System: Alkalimetalle 122. Elemente der Kupfergruppe 126.

II. Gruppe des periodischen Systems: Elemente der alkalischen Erden 130. Elemente der Zinkgruppe 134. Radium und radioaktive Stoffe 136.

III. Gruppe des periodischen Systems: Bor und Analoge. — Metalle der seltenen Erden 145.

IV. Gruppe des periodischen Systems: Kohlenstoff, Silicium, Titan und ähnliche 151. Verbindungen dieser 156. Zinn, Blei 161.

V. Gruppe des periodischen Systems: Phosphor und seine Verwandten 164.

VI. Gruppe des periodischen Systems: Schwefel und Analoge 171. Verbindungen dieser (Schwefelsäure u. a.) 173. Untergruppe des Chroms 178.

VII. Gruppe des periodischen Systems: Halogene und ihre Verbindungen 181. Mangan 186.

VIII. Gruppe des periodischen Systems 187. Platinmetalle 188. Elemente der Eisengruppe 191. Literatur 196.

VIERTER ABSCHNITT.

ORGANISCHE CHEMIE VON O. WALLACH (GÖTTINGEN) . . . . . 197—259

Einleitung 197. Analyse organischer Verbindungen, Molekulargröße 198. Chemische Konstitution 202. Gruppeneinteilung organischer Stoffe 205. Homologe Reihen 207. Isomerie 208. Theorien der organischen Chemie (Radikal-Substitutions-Typenlehre) 210. Valenzlehre 214. Strukturlehre Kekulés 216. Seine Benzoltheorie; zyklische Verbindungen 220. Kombinierte Ringsysteme 223. Arten der Isomerie 225. Bedeutung der Stereoisomerie 225. Geometrische Isomerie 230. Theorie der Ringbildung 231. Tautomerie 233. Physikalische Eigenschaften und Konstitution 234. Methoden der Synthese 235. Einfluß der organischen Chemie auf die Physiologie 242. Gärungsvorgänge 244. Künstliche Arzneimittel 244. Organische Chemie und chemische Industrie 247. Anteil der Kulturländer an der Entwicklung der organischen Chemie 253. Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie 256. Literatur 258.

FÜNFTER ABSCHNITT.

Seite

PHYSIKALISCHE CHEMIE . . . . . 260—375

I. TEIL: BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN VON R. LUTHER (DRESDEN) . . . 260—277

Allgemeine Begriffe und Definitionen 260. Chemisches Individuum 262. Elemente, Einfluß der Meßtechnik 263. Konstanz der Masse 264. Gasgesetze 265. Atomgewichte 265. Elektrochemische Äquivalente 266. Abweichungen von den Gasgesetzen 268. Kinetische Theorie der Gase 269. Spezielle Beziehungen: Molekular-Volumen 271. Siedepunkt 271. Schmelzpunkt 272. Verdampfungswärme; Oberflächenspannung 273. Dielektrizitätskonstante 274. Osmotischer Druck, elektrolytische Dissoziation 275. Diffusion u. a. 276. Literatur 277.

II. TEIL: VERWANDTSCHAFTSLEHRE UND THERMOCHEMIE VON W. NERNST (BERLIN) . . . . . 278—300

Einleitung 278. Historische Entwicklung 279. Massenwirkungsgesetz 280. Beispiele dafür 282. Stärke der Säuren und Basen 285. Anwendung des ersten Wärmesatzes auf chemische Prozesse 286. Gesetz der konstanten Wärmesummen 288. Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit 291. Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse 293. Wärme und chemische Energie (neues Wärmetheorem) 297. Literatur 300.

III. TEIL: PHOTOCHEMIE VON R. LUTHER (DRESDEN) . . . . . 301—333

Vorgeschichte der Photochemie 301. Photochemie um die Mitte des 19. Jahrhunderts 304. Entwicklung der Strahlungstheorie 305. Optische und chemische Eigenschaften 307. Elektronentheorie 309. Dispersion, Absorption 310. Theorie der Farbstoffe 311. Emissionsspektren, Lumineszenz 312. Neuere Untersuchungen über photochemische Vorgänge 314. Photochemische Katalysen 317. Photochemische Messungen 320. Licht- und Dunkelreaktionen 322. Photochemische Gleichgewichte 324. Spezielle Probleme der Photochemie 328. Photochemie des Sehens 330. Wichtigkeit der Photochemie 331. Literatur 333.

IV. TEIL: ELEKTROCHEMIE VON M. LE BLANC (LEIPZIG) . . . . 334—375

Einleitung 334. Galvani 335. Volta 336. Entwicklung der Elektrochemie (Ritter, v. Grotthus, Davy, Berzelius 338. Ohms Gesetz 342. Faradays Forschungen 344. Theorien der galvanischen Leitung 346. Wanderungen der Ionen 350. Leitfähigkeit der Elektrolyte 353. Chemische Theorien der galvanischen Elemente 354. Elektrolytische Dissoziation 357. Äquivalente Leitfähigkeiten 358. Osmotische Theorie der Stromerzeugung (Nernst) 361. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht 365. Elektrolyse, Polarisation 366. Passivität 372. Schluß 374. Literatur 375.

SECHSTER ABSCHNITT.

Seite

BEZIEHUNGEN DER CHEMIE ZUR PHYSIOLOGIE VON A. KOSSEL (HEIDELBERG) . . . . . 376—412

Biochemie und organische Chemie 376. Allgemeine Biochemie 377.

Beziehungen der Chemie zur Lehre von der Struktur der Organismen 378. — Chemische Struktur des Protoplasmas 378. Zusammensetzung der Eiweißkörper, „Bausteine" dieser 380. Nukleinsäuren, Phosphatide 383. Sterne 384. Die differenzierte Gewebszelle, sekundäre Zellbestandteile: Kohlehydrate, Fette u. a. 385.

Beziehungen der Chemie zur Lehre von den Lebenserscheinungen 388. — Chemie und allgemeine Physiologie: Stoffwechselprodukte 389. Fermentative Vorgänge 390. Synthetische Vorgänge im Tier- und Pflanzenkörper 391. Zersetzungsvorgänge durch Hydrolyse, Oxydation und Reduktion 395. Fermente und ihre Wirkungen 399. Physiologische Oxydation 404. Stereochemie und Physiologie 405. Bedeutung physikalisch-chemischer Ergebnisse für die Physiologie 406.

Beziehungen der Chemie zur speziellen Physiologie 407. Bedeutung der Chemie für die Stoffwechsellehre 407. Hormone 409. Literatur 412.

SIEBENTER ABSCHNITT.

BEZIEHUNGEN DER CHEMIE ZUM ACKERBAU, BEGONNEN VON O. KELLNER, FORTGESETZT UND VOLLENDET VON H. IMMENDORFF (JENA) . . . . . 413—474

Einleitung 413. Liebig und seine Lehren 414.

Grundlage der Pflanzenernährung: Bedeutung der Atmosphäre 419. Bedeutung des Bodens 420. Analyse, Reaktion des Bodens 425. Absorptionsvorgänge im Boden 426. Bakterielle Vorgänge im Boden 428. Katalytische Vorgänge 431. Ernährung der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen (Humustheorie, Liebigs Lehren) 432. Assimilation des Stickstoffs 436. Zersetzungsvorgänge in der Pflanze 441. Mineralische Bestandteile der Pflanze 442. Gesetz des Minimums 446.

Düngung der Kulturpflanzen 446. — Stickstoff- und Mineraldünger 448. Behandlung des Stallmistes 450. Gründüngung 452. Entwicklung der Verwendung von Kunstdünger 454. Stickstoffdünger aus Luftstickstoff 456. Phosphorsäuredünger 459. Kalidünger 460. Kalkdünger 461. Schlußbetrachtungen 462.

Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere 463. Anfänge einer Ernährungslehre 463. Liebigs Reform 464. Neue Fütterungslehren (Pettenkofer und Voit, Henneberg, Kellner, E. Wolff u. a. 465. Fleischbildung 465. Fettbildung 466. Fütterungsnormen 468. Literatur: Pflanzenernährung 472. Tierernährung 472.

ACHTER ABSCHNITT.

Seite

WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN DER CHEMISCHEN FORSCHUNG UND DER CHEMISCHEN TECHNIK VON O. N. WITT (BERLIN) . 475—527

Geschichtliche Einleitung 475. Spuren einer mittelalterlichen chemischen Technik 477. Chemische Technik in England, Frankreich, Deutschland 478. Vielseitigkeit der Technik 479. Bedeutung der Wärme bei der chemischen Arbeit 480. Praktische Thermochemie 481. Zentralisation der Wärmeerzeugung 482. Elektrische Zentralen 483. Kälteindustrie 484.

Chemische Großindustrie 485. Schwefelsäurefabrikation 486. Fabrikation der Salpetersäure 488. Sodaindustrie: Leblanc-Verfahren 491. Salzsäure, Chlor, Sulfat 492. Ammoniaksoda 495. Kochsalzgewinnung 496. Kaliindustrie 497. Elektrolyse der Alkalichloride 498. Leuchtgasindustrie 501. Industrie des Steinkohlenteers, Kokerei 502. Neue Entwicklung der Leuchtgasindustrie 503. Gasglühlicht 505. Wassergas, Ölgas 508. Acetylen 509.

Industrie organischer Verbindungen 511. Zucker 512. Fette und Öle 513. Organische Präparate 514. Textilindustrie 515. Wissenschaftliche Bearbeitung des Steinkohlenteers 517. Teerfarbenindustrie 518. Fuchsin 519. Alizarin 520. Indigo 521. Azofarbstoffe 523. Riechstoffe, Heilmittel 524. Kautschuk-Synthese 525. Schlußwort 526.

Namenregister 648
Sachregister 651

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE.

INHALTSÜBERSICHT.

Seite

Einleitung 531

Einführende Betrachtungen . . . . . 531—554

Das mineralische Reich und seine Erforschung 531. Das Wesen kristalliner Materie 533. Sinnbilder des Kristallinen 537. Das Wesen amorpher Materie 543. Weiche, quellende und flüssige Kristalle 545. Das Kristallisieren 547. Sammelkristallisation in flüssigen Medien 548. Sammelkristallisation fester Stoffe 549. Das Umstehen 550. Ab- und Umbau von Kristallen 551.

Geometrische Kristallographie . . . . . 554—584

Geometrische Kennzeichnung der Flächenanlage und das Gesetz von der Konstanz der Neigungswinkel 554. Goniometer 556. Achsen, Achsenschnitte, Indizes 557. Zonen 558. Zweites kristallographisches Grundgesetz 559. Kristallographische Symmetrieelemente 560. Projektion der Kristallgestalten 563. Kristallzeichnen 565. Kristallberechnung 566. Allgemeine Übersicht der Systeme und Klassen der Kristalle 567. Kristallformen innerhalb der Klassen 569. Holoedrie, Meroedrie und ihre Ermittelung 572. Wechsel der Kristallgestalt 575. Verzerrung und Verkümmerung der Kristallformen 579. Zwillingsbildung und Polysymmetrie 582.

Physikalische Kristallographie . . . . . 585—614

Kohäsionsverhältnisse 585. (Spaltbarkeit 585, Translation und Plastizität 585, Schlag- und Druckfiguren 587, Zwillingsgleitung 587, Elastizität und Festigkeit 588, Härte 589.) Spezifisches Gewicht 590. Kristalloptik 593. (Das mineralogische Mikroskop 593. Hilfsapparate zum Mikroskop 594. Mikroskop-Präparate 595. Verwendung des mineralogischen Mikroskops 595. Brechung 596. Doppelbrechung 596. Optische Gruppen 596. Schemata der Kristalloptik 597. Linear polarisiertes Licht 600. Orthoskopische und konoskopische Untersuchung 601. Zirkularpolarisation 605. Optische Anomalien 608.) Thermische Eigenschaften 610. Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften 611. Elektrische Eigenschaften 613. Vergleich der gestaltlichen und physikalischen Symmetrie von Kristallen 614.

Seite

Chemische Kristallographie . . . . . 614—633

Verhältnis der Mineralogie zur Chemie 614. Mikrochemische Analyse 615. Chemische Formeln 616. Chemischer Abbau bei Silikaten 617. Die Bildung kristalliner Stoffe 618. Kristallisationsschemata von Lösungen und Schmelzen 619. Kristallisation des Meerwassers 623. Übersicht der Mineralbildung in der Natur 625. Metamorphosen im Mineralreich 627. Pseudomorphosen 627. Verwitterung 628. Kontaktmetamorphose 630. Pyrometamorphose 630. Thermometamorphose 630. Pneumatolytische Bildungen 630. Regionalmetamorphose 631. Zwangskristallisation 632. Kristallisationsschieferung 632. Tiefenstufen 632. Metamorphose der Salzlager 633.

Beziehungen zwischen dem chemischen und dem physikalischen sowie geometrischen Wesen der Kristalle . . . . . 633—645

Polymorphismus 633. Enantiotropie und Monotropie 634. Chemische und physikalische Isomerie 635. Tautomerie 636. Mineralogische Praxis zum Nachweis des Polymorphismus 636. Isomorphie 638. Roozeboomsche Kristallisationsdiagramme von Mischkristallen 639. Morphotropie 641. Topische Achsen 641. Isomorphotropie 642. Eutropie 642. Isopolymorphismus 643. Eigenschaften der Mischkristalle 643. Isotypie 645. Gesetz der größten geometrischen Stabilität 645.

Schlußwort 645

Deutsche Lehrbücher der Mineralogie und Petrographie 647

Deutsche Zeitschriften für Mineralogie und Petrographie 647

Namenregister 659

Sachregister 661

CHEMIE

UNTER REDAKTION VON E. VON MEYER

ERSTER ABSCHNITT.

ENTWICKLUNG DER CHEMIE VON ROBERT BOYLE BIS LAVOISIER

(1660—1793).

Von E. von Meyer.

Einleitung.

Seitdem die Chemie den Anspruch machen kann, gleich ihrer älteren Schwester, der Physik, zu den exakten Wissenschaften gezählt zu werden, ist die grundlegende Aufgabe, deren Lösung in engerem und weiterem Sinne von der Chemie mit allen Mitteln gesucht wird, die Erforschung der Zusammensetzung aller der Stoffe, die sich einer Untersuchung zugänglich erweisen.

Ehe die Lösung dieser Aufgabe in wissenschaftlichem Sinne in Angriff genommen worden ist, haben jahrhundertelang Männer, die sich Alchemisten oder Chemiker nannten, in ihrer Phantasie Gebilde geschaffen, die von ihnen als die Grundstoffe der vermeintlich daraus zusammengesetzten Substanzen angenommen wurden. Die alten Vorstellungen der vier oder fünf Elemente der Alten (Empedokles, Aristoteles), Feuer, Luft, Wasser, Erde (Äther), die der späteren alchemistischen oder „hermetischen" Grundstoffe: Quecksilber, Schwefel, Salz, waren solche Erzeugnisse der Einbildungskraft, aber auch des Strebens, eine Reihe von Erscheinungen unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen.

Hier ist kein Anlaß, dieser Vorgeschichte der Chemie nachzugehen, so verlockend es ist, die Wege nachzuweisen, auf denen man aus dem Reiche der Phantasie ganz allmählich in das der Wirklichkeit gelangt ist. Ein wichtiges Stück Geschichte der Philosophie und der Kultur, zugleich schwerster menschlicher Irrungen, steckt in jenen abenteuerlichen Bestrebungen, die fast 12 Jahrhunderte hindurch die Umwandlung unedler Metalle in edle als ihr Hauptziel betrachtet haben. Das vermeintliche Mittel hierzu, der Stein der Weisen, den so manche Auserwählte, Adepten, gefunden zu haben vorgaben, wurde noch oft mit der wunderbaren Eigenschaft ausgestattet, Krankheiten zu heilen, das Leben zu verlängern u. a.

Trotz der größtenteils schwindelhaften Richtung solcher Bestrebungen, trotz vieler toller Hirngespinste sind manche praktisch-chemische Kenntnisse von Alchemisten und, besonders seit dem 16. Jahrhundert, von Ärzten gewonnen worden. In dieser Zeit suchten hervorragende Ärzte, Paracelsus an ihrer Spitze, die Chemie für die Heilkunde dienstbar zu machen, als die Kunst, Heilmittel zu bereiten (Zeitalter der Iatrochemie). So wurden viele chemische

Präparate, medizinisch und technisch wichtige, bekannt. Männer wie Libavius, van Helmont, Sennert, Sala, Sylvius de la Boë, Tachenius u. a. versuchten durch geeignete Reaktionen Stoffe nebeneinander zu erkennen. Aber erst mit dem ernsten Streben, die letzten Bestandteile der zusammengesetzten Stoffe mit chemischen Mitteln, durch Teilung oder Analyse, zu erkennen und wirklich zu fassen, beginnt die Arbeit am wissenschaftlichen Gebäude der Chemie.

Diesen Anfang genau der Zeit nach zu bestimmen, ist sehr schwierig. An schwachen Anläufen zur wissenschaftlichen Behandlung einzelner Fragen nach der chemischen Zusammensetzung hat es zwar vor Robert Boyle nicht gefehlt; jedoch sind dies zusammenhanglose Versuche einzelner Beobachter gewesen. Erst dieser englische Forscher, der alle seine Vorgänger und Zeitgenossen überragte, lehrte mit aller Bestimmtheit als vornehmste Aufgabe der Chemie die Ermittelung der wahren Zusammensetzung der Stoffe durch die Analyse, und als weitere: Versuche anzustellen, aus einfachen Stoffen zusammengesetzte, also durch Synthese zu gewinnen. Hiermit waren bestimmte chemische Probleme aufgestellt.

Eine so bedeutende Umwälzung im Bereiche von Vorstellungen, die sich in den Köpfen der Lehrenden und der Lernenden festgesetzt hatten, konnte sich nicht in kurzem Zeitraume vollziehen. Obwohl es nicht an einzelnen erleuchteten Geistern — ich nenne hier den Rektor Joachim Jungius in Hamburg — gefehlt hatte, die schon vor R. Boyle den Kampf gegen die eingewurzelten aristotelischen und alchemistischen Gedanken aufgenommen hatten, gelingt es doch erst dem vereinten Bemühen Boyles, sowie einiger seiner Zeitgenossen und Nachfolger im Laufe des 17. und 18. Jahrhunderts, solche Vorurteile zu beseitigen, falsche Beobachtungen chemischer Vorgänge zu berichtigen und die bisherigen Deutungen solcher durch bessere zu ersetzen.

Die Angriffe der neueren Naturwissenschaft, besonders der Physik und der Chemie, richteten sich damals gegen den an vielen Universitäten zäh festgehaltenen Formalismus der alten Scholastik und damit gegen ihren auf aristotelischen Schriften und auf kirchlichen Satzungen aufgerichteten, verknöcherten Lehrbetrieb; diese erfolgreichen Kämpfe gingen — was sehr bemerkenswert ist — meist von Männern aus, die nicht solchen Lehrstätten angehörten; man denke an die Leistungen eines Boyle, Jungius, Cavendish, Scheele, Lavoisier.

In diesem Abschnitte, der uns bis ans Ende des 18. Jahrhunderts führt, ist eine derartige Entwicklung antischolastischer Richtung in großen Zügen zu schildern: Die Chemie wird in diesem Zeitraume von etwa $1^1/_2$ Jahrhunderten durch eine Fülle wichtigster Beobachtungen und Entdeckungen erweitert und befruchtet; sie kommt der Lösung ihrer Hauptaufgabe, die wahre Zusammensetzung der Stoffe zu ermitteln, erheblich näher. Aber große, entscheidende Fortschritte konnten erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts eintreten, nachdem Männer mit scharfem, unbefangenem Blicke die künstlichen Hemmnisse, durch die man sich früher die freie Aus- und Umschau verbaut hatte, fortzuräumen begonnen hatten. — Ohne die Kenntnis dieser Entwicklungszeit der Chemie

ist ein tieferes Verständnis ihres späteren Aufschwunges, der jetzigen großartigen Entwicklung dieser Wissenschaft und ihrer Grenzgebiete nicht zu erzielen.

Robert Boyles Lebenswerk. — Man kann ohne Übertreibung sagen, daß Boyle als bahnbrechender Forscher der Chemie seiner Zeit die Richtung gewiesen hat. Er vermochte dies dadurch, daß er als ausgezeichneter Beobachter streng induktiv und unbefangen auf Grund von Versuchen an die Erklärung von Naturerscheinungen herantrat. Sein wissenschaftliches Programm, das der damals 35jährige Forscher in seinem Hauptwerk, dem „Sceptical Chimist" (1661), darlegte, verdient als Zeugnis für seine alle Vorgänger und Zeitgenossen überragende Stellung hier wiedergegeben zu werden:

„Die Chemiker haben sich bisher durch enge Prinzipien, die der höheren Gesichtspunkte entbehren, leiten lassen. Sie erblickten ihre Aufgabe in der Bereitung von Heilmitteln, in der Extraktion und Transmutation der Metalle. Ich habe versucht, die Chemie von einem ganz anderen Gesichtspunkte zu behandeln, nicht wie dies ein Arzt oder Chemiker, sondern ein Philosoph tun sollte. Ich habe hier den Plan einer chemischen Philosophie gezeichnet, die, wie ich hoffe, durch meine Versuche und Beobachtungen vervollständigt werden wird. Läge den Menschen der Fortschritt der wahren Wissenschaft mehr am Herzen, als ihre eigenen Interessen, dann könnte man ihnen leicht nachweisen, daß sie der Welt den größten Dienst leisten würden, wenn sie alle ihre Kräfte einsetzten, um Versuche anzustellen, Beobachtungen zu sammeln und keine Theorie aufzustellen, ohne zuvor die darauf bezüglichen Erscheinungen geprüft zu haben."

Von dieser Zeit ab ist die alles beherrschende Bedeutung des Versuches für die Chemie ernstlich nicht mehr in Zweifel gezogen worden.

Das Leben Boyles, der, einer vornehmen Familie entsprossen (geboren 1626), eine vorzügliche Erziehung genoß, war in der Hauptsache das eines stillen Gelehrten. Ohne irgend eine nach außen gerichtete Betätigung wußte er zuerst in Oxford, dann in London bis zum Lebensende (1691) die englischen Naturforscher um sich zu scharen. Durch seine Anregung entstand die Königliche Gesellschaft der Wissenschaften (Royal Society) in London 1665, deren Präsident er von 1680 bis zu seinem Tode war; in ihren Philosophical Transactions veröffentlichte er zahlreiche Abhandlungen.

Corpuscular-theorie.

Um die schaffende Tätigkeit Boyles zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, wie unbestimmt und schwankend die damaligen einfachsten chemischen Begriffe waren. Was war unter einem Element, was unter einer chemischen Verbindung zu verstehen? Die landläufigen Annahmen über die Grundstoffe waren Phantasiegebilde; die aristotelischen oder auch die alchemistischen (vgl. S. 1) wurden noch damals ohne jegliche Berechtigung hochgehalten. Boyle sprach als vornehmsten Grundsatz, der heute noch gültig ist, aus, daß nur die nicht zerlegbaren, nachweisbaren letzten Bestandteile der Stoffe den Anspruch machen könnten, als Elemente betrachtet zu werden. Die Chemie müsse Wege finden, aus den in der Natur sich findenden Körpern durch ver-

schiedenste Mittel die darin enthaltenen Grundstoffe herzustellen. Boyle erkannte einmal die grundlegende Bedeutung der Analyse für die chemische Forschung; sodann aber sah er voraus, daß eine viel größere Zahl wirklicher, einfachster Grundstoffe nachweisbar sein werde, als bisher angenommen war. Auch bestritt er mit großer Bestimmtheit die einfache Natur mancher elementar angenommener Stoffe.

Auf Grund alter sowie zahlreicher eigner Versuche über die Vereinigung verschiedenartiger Stoffe zu Gebilden ganz anderer Art gelangte ferner Boyle zu bestimmten Vorstellungen über das, was jetzt chemische Verbindungen genannt wird; er betonte die große Verschiedenheit der Verbindungen im Gegensatz zu den sie bildenden einfachen Stoffen und bezeichnete als Ursache der Vereinigung die chemische Verwandtschaft, die sich in sehr wechselnder Stärke betätigt. Aus solchen Gedanken, die durch experimentelle Beobachtungen gestützt wurden, entwickelte Boyle eine zusammenfassende Vorstellung in seiner „Corpusculartheorie", die als Vorläuferin der chemischen Atomlehre unserer Zeit bezeichnet werden kann. Denn gleichwie nach dieser die kleinsten Teilchen, die Atome, durch Aneinanderlagerung sich zu zusammengesetzten Stoffen von anderen Eigenschaften vereinigen, so die Corpuskeln Boyles. Auch die Zerlegung der Verbindungen durch andere Stoffe: Wirkungen, die man später auf die sogenannte Wahlverwandtschaft zurückführte, erklärte er nach seiner Auffassung in anschaulicher Weise. Bemerkenswert ist seine Neigung zu dem Gedanken, alle Grundstoffe seien auf eine Urmaterie zurückführbar: eine Vorstellung, die sich in den letzten Jahrzehnten vielen Chemikern als unabweisbar aufgedrängt hat. Um die übergroße Mannigfaltigkeit der Stoffe in Einklang mit der Einfachheit dieser Hypothese zu bringen, nahm Boyle an, die Ursache der Verschiedenheiten sei die ungleiche Größe und Gestalt sowie die gegenseitige Lage der Corpuskeln und deren relative Bewegungsgröße innerhalb der daraus zusammengesetzten Stoffe.

Solcher Gedankenreichtum erweckt in der Tat größte Bewunderung, um so mehr, als zunächst Boyle fast allein mit seinen zu großem Aufsehen berechtigenden Ansichten stand. Die Bedeutung der letzteren wurde keineswegs allgemein gewürdigt, sonst hätten nicht phantastische Lehren noch im Laufe des 18. Jahrhunderts entstehen können, die im schroffsten Widerspruch mit seiner gesunden Auffassung standen.

Einen unmittelbar noch größeren Einfluß als die oben geschilderten, durch Versuche gestützten Lehrauffassungen gewannen die experimentellen Arbeiten, die Boyle im Gebiete der früher stark vernachlässigten analytischen Chemie und besonders in dem der Gase ausführte. Hier gelang ihm der Nachweis des bekannten Gesetzes, das Mariotte 17 Jahre später noch einmal entdeckte, daß nämlich die Volume von Gasen dem darauf lastenden Druck bei gleichbleibender Temperatur umgekehrt proportional sind. Die Beschäftigung mit den Gasen führte ihn auch zu der Aufgabe, die schon zu jener Zeit, dann aber noch ein volles Jahrhundert hindurch die Chemiker in Atem hielt: die Erscheinungen der Verbrennung und ähnlicher Vorgänge zu erklären. Die Frage nach der

Natur einer Flamme, somit nach der Ursache und dem Vorgange des Brennens ist schon in alten Zeiten aufgeworfen worden; gelöst wurde sie erst, nachdem man den Stoff entdeckt hatte, der die Verbrennung entzündlicher Substanzen bedingt und unterhält, den Sauerstoff. Schon zu Boyles Zeit war ein junger englischer Arzt, John Mayow*, der Erkenntnis dieser grundlegenden Tat- J. Mayow. sachen sehr nahe gekommen. Wenn auch andere Beobachter, J. Rey, R. Hooke, vor Mayow aus Versuchen den Schluß gezogen hatten, daß die Luft einen Gemengteil enthalte, der zur Verbrennung erforderlich sei, so war doch erst dieser Forscher imstande gewesen, mit voller Klarheit auszusprechen, daß der in der Luft enhaltene spiritus igno-aereus in gleicher Weise zur Verbrennung entzündlicher Stoffe, wie zum Atmen erforderlich sei. Ferner folgerte er aus dem Vermögen des Salpeters, Kohle und Schwefel, die mit ihm gemengt sind, zu verbrennen, das Vorhandensein desselben Spiritus, den er auch wegen seines Vorkommens im Salpeter (Nitrum) „nitro-aereus" nannte. Und endlich sprach er, was vor ihm nur angedeutet war, die Analogie der Verbrennung mit der sogenannten Verkalkung der Metalle bestimmt aus. Es ist erstaunlich, daß die scharfsinnigen Erklärungsversuche Mayows, der damit seiner Zeit fast um ein Jahrhundert vorausgeeilt war, bei seinen Zeitgenossen nicht die größte Beachtung gefunden haben, namentlich bei Boyle, dem Führer der englischen Naturforscher, der sich selbst mit den Verbrennungserscheinungen stark beschäftigte, ferner bei dem durch seine Untersuchungen über den Kreislauf des Blutes bekannten Arzte Willis, dem die Unentbehrlichkeit des spiritus igno-aereus für die Atmung doch sehr einleuchten mußte. Für die weit ausschauenden, viele Vorgänge umfassenden Gedanken Mayows war seine Zeit offenbar noch nicht reif genug. Unwillkürlich drängt sich die Vermutung auf, daß er, der sich als 29jähriger zu seinen bewunderungswerten Schlußfolgerungen durchgerungen hatte, wegen seiner Jugend nicht voll gewürdigt worden sei. Er starb schon in seinem 34. Jahre (1679).

Der Mangel an Verständnis für seine Ideen, die bald der Vergessenheit anheimfielen, um erst Ende des 18. Jahrhunderts nach Entdeckung des von ihm vorausgeahnten Sauerstoffes wieder beachtet zu werden, zeigte sich bald in trauriger Weise; denn statt durch Versuche das gemeinsame, die Verbrennung, Atmung, Oxydation, ermöglichende Prinzip aufzufinden, verfiel man auf eine ganz verfehlte Erklärung dieser so außerordentlich wichtigen Erscheinungen. Es kam die Phlogiston-Theorie trotz ihrer völlig irrigen Voraussetzungen nahezu ein Jahrhundert lang zur Herrschaft.

Phlogiston-Theorie. — Man sollte denken, daß eine Lehrmeinung, die eine Reihe der bedeutungsvollsten chemischen Vorgänge durch eine vollständig falsche Hypothese er klärt, auf die Entwicklung der ganzen Chemie sehr ungünstig hätte einwirken müssen. Das war jedoch nicht der Fall, denn in dieser langen, theoretisch so unfruchtbaren Zeit vermehrten sich die tatsächlichen Kenntnisse in den verschiedensten Gebieten der Chemie sehr erheblich, wie an

* Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 125.

manchen Beispielen ersichtlich sein wird. Aber ein anderer, höherer Schwung und eine zielbewußte Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie traten erst in die Erscheinung, als nach Entdeckung des Sauerstoffes die Vorgänge der Verbrennung und analoge Prozesse auf die notwendige Mitwirkung dieses Gases zurückgeführt wurden.

G. E. Stahl. Die bis zu diesem Zeitpunkte allein herrschende Phlogiston-Theorie hat auf alle Naturforscher, nicht nur auf die Chemiker, einen derartigen Einfluß ausgeübt, daß wir nicht an ihr vorübergehen können, man müßte denn darauf verzichten, eine für die Kulturgeschichte wichtige geistige Strömung kennen zu lernen. Die erste Anlage der sogenannten Phlogistontheorie*, wie sie ihr Hauptbegründer G. E. Stahl nannte, ihr erster Lehrsatz weist einen Grundirrtum auf, auf dem sodann das ganze Gebäude dieser Lehre errichtet worden ist. Um dieses Fundament zu erhalten, wurden in der Folge die verzweifeltsten Anstrengungen gemacht; willkürliche Voraussetzungen zog man heran und verwickelte sich in Widersprüche, aus denen die chemische Welt erst durch Lavoisiers entgegengesetzte, aber den Tatsachen wirklich entsprechende Auffassung herausgerissen wurde. Die Grundvorstellung der Phlogistontheorie, daß allen brennbaren Substanzen ein gemeinsamer Stoff, das Phlogiston, eigentümlich sei, findet sich bei einem hochbegabten, aber in seinem Tun und Treiben sehr unsteten Chemiker J. Becher, der um das Jahr 1670 in seinem Werke „Physica subterranea" die Ansicht aufstellte, in allen brennbaren Stoffen sei eine *terra pinguis* als gemeinsames bei der Verbrennung entweichendes Prinzip enthalten. Diesen Gedanken griff G. E. Stahl auf und führte ihn folgerichtig für eine große Zahl von Erscheinungen durch; er selbst sagte gelegentlich, den Ursprung der Hypothese anerkennend: „Becheriana sunt quae profero". Stahl, geboren 1660, hat übrigens nicht nur durch die Ausgestaltung dieser Lehre, sondern auch als Professor der Medizin und Chemie in Halle seit 1693 und in Berlin seit 1715, bis zu seinem Tode (1734) durch seine höchst anregende Tätigkeit in Wort und Schrift großen Einfluß auf seine Zeitgenossen geübt. Durch seine Schule sind viele namhafte Ärzte und Chemiker gegangen. Stahls Bestreben ging dahin, mit Hilfe der Phlogistonhypothese eine große Zahl von Erscheinungen gleichartig zu erklären. Bei allen Vorgängen, die als Verbrennung bezeichnet wurden, sowie bei der Verkalkung der Metalle (später als Oxydation bezeichnet) soll das Phlogiston entweichen. Versuche, dies zu fassen und in Substanz nachzuweisen, scheint man damals für unnötig gehalten zu haben. Man vermeinte in der Deutung vieler chemischer Prozesse mit der gleichen Hypothese einen Beweis für die Richtigkeit der Grundvorstellung zu besitzen. Wäre man nicht davon überzeugt gewesen, so bliebe der Eifer, mit dem die Phlogistonlehre unter Zuhilfenahme der unglaublichsten Annahmen jahrzehntelang hindurch verteidigt wurde, ganz unverständlich.

Stahl hatte noch den glücklichen Gedanken, für eine Reihe von gleichartigen chemischen Vorgängen eine Erklärung zu versuchen, nämlich für die

* Das Wort φλογιστόν = Brennstoff war schon früher bei Chemikern in Gebrauch.

Reduktion der Metallkalke, d. i. der Metalloxyde. Schon in früheren Zeiten hatte man beobachtet, daß Metallkalke, wie Bleiglätte, Eisen- und Zinnkalk u. a., durch Erhitzen mit Kohle das entsprechende Metall liefern. Solche Prozesse wurden ja auch im großen hüttenmännisch ausgeführt. Da nun die Kohle besonders heftig und fast ohne Rückstand verbrennt, lag es nahe, sie für das fast reine Phlogiston zu halten. Wird nun dieses in Gestalt von Kohle in genügendem Maße den Metallkalken zugeführt, die ja durch Entweichen von Phlogiston aus Metallen entstanden sein sollten, so müssen nach der Theorie durch die Aufnahme von Phlogiston wieder die Metalle entstehen. Denn in phlogistischem Sinne nahm man folgende Beziehungen an:

Metallkalk = Metall minus Phlogiston
Metall = Metallkalk plus Phlogiston.

Die früher von einzelnen Forschern durch Wägungsversuche bestätigten Beobachtungen, daß die Menge eines Metalles geringer war als die des angewandten Metallkalkes, und umgekehrt der Nachweis, daß die Metalle durch ihre Verkalkung an Gewicht zunahmen, standen freilich mit der Auffassung Stahls in grellstem Widerspruch. Denn wenn ein Metall bei seiner Verkalkung Materie (Phlogiston) verliert, so sollte es doch nach dem gesunden Menschenverstande nicht schwerer werden, und umgekehrt dürfte ein Metallkalk, wenn er bei seiner Reduktion zu Metall Phlogiston aufnimmt, nicht leichter werden. Wie man diese Kluft zwischen Tatsache und Dogma zu überbrücken, also den augenfälligen Widerspruch aus der Welt zu schaffen vermeinte, soll bald gezeigt werden. Hervorzuheben ist schon jetzt, daß man den Gewichtsbestimmungen eine ganz untergeordnete Bedeutung beilegte und dadurch in solche arge Irrtümer verfiel.

Stahl ging, trotzdem ihm selbst derartige Bedenken nicht fernbleiben konnten, seinen Weg weiter und gelangte zu ähnlichen Trugschlüssen auch für andere Stoffe als die Metalle, z. B. für den Schwefel. Da sich dieser durch Reduktion von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen mit Kohle in starker Hitze bildet, so mußte nach Stahl hierbei ein Hinzutreten von Phlogiston angenommen werden. Er folgerte also, daß der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. In diesen wie in anderen ähnlichen Fällen führte das zähe Festhalten an einer für richtig erachteten Grundvorstellung zu den unsinnigsten Folgerungen. Denn für die Anhänger der Phlogistontheorie waren die einfachen Stoffe, wie Metalle, Schwefel, Phosphor, zusammengesetzt, chemische Verbindungen aber, wie Metallkalke, Schwefelsäure und andere Säuren, wurden als Elemente angesprochen. Man steht hier vor einem der größten Rätsel, die in der Geschichte menschlicher Irrungen vorgekommen sind, vor der Frage: Wie war eine solche Befangenheit der Geister auf diesem Gebiete möglich, obwohl es an Tatsachen nicht fehlte, die mit der Phlogistonlehre im vollsten Widerspruch standen? Die Erklärung dafür, daß diese Irrlehre sich bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts, bei manchen hervorragenden Forschern bis ins 19. Jahrhundert hinein halten konnte, ist wohl zunächst in einem dem menschlichen Denken eigenen Beharrungsvermögen zu suchen. Doch ist in der Geschichte der Naturwissenschaften die Tatsache nicht selten, daß gerade einfache Er-

klärungsweisen sich schwierig Bahn brechen und nur langsam verwickelte irrige Auffassungen verdrängen.

Man erkannte in den Ausführungen Stahls und seiner Schule einen glücklichen Versuch, zahlreiche Erscheinungen durch Anwendung des gemeinsamen Prinzipes zusammenzufassen und zu erklären. Solches von Erfolg begleitetes Bemühen entsprach dem stark ausgeprägten Streben nach systematischer Ordnung chemischer Vorgänge. Daß die gegen die Lehre vom Phlogiston erhobenen und gerade die am besten begründeten Widersprüche auch nach dem Tode Stahls nicht immer beachtet wurden, lehrt das Beispiel des großen russischen Naturforschers Lomonossow um die Mitte des 18. Jahrhunderts. Seine zahlreichen in russischer oder lateinischer Sprache geschriebenen Abhandlungen, in denen er von neuem die Gewichtszunahme der Metalle bei ihrer Verkalkung nachwies und den Grund dieser Vermehrung in der Aufnahme von Luftteilchen erkannte, blieben fast unbekannt oder als Manuskript liegen, und wurden erst in neuester Zeit von Menschutkin ans Licht gezogen.

Die Anhänger der Stahlschen Lehre waren natürlich selbst bemüht, die gegen sie erhobenen Einsprüche mit Gegengründen zu bekämpfen. Daß ihre Argumente zugunsten des Phlogistons ernsthaft aufgenommen wurden, ist kaum anders zu erklären als dadurch, daß die Mehrzahl der Naturforscher, geblendet durch die theoretischen Ausführungen, die einfachen Tatsachen in ihrer Bedeutung nicht mehr zu würdigen vermochten: ein arger Rückfall in die älteste scholastische Denkweise. Die von den Phlogistikern aufgestellten Gegengründe waren in der Tat so erbärmlich, daß man nicht begreift, wie solche, selbst bei tüchtigen Chemikern, Gehör finden konnten. So war ein Schüler Stahls, Juncker, der irrigen Meinung, die Metallkalke seien deshalb schwerer, als die Metalle, aus denen sie entstanden, weil sie dichter wären; abgesehen von der Unrichtigkeit dieser letzteren Angabe, war auch sein vermeintlicher Beweis durch eine arge Verwechslung des absoluten mit dem spezifischen Gewichte hinfällig. Fast noch unsinniger war der Versuch, die Phlogistonlehre durch die Annahme zu retten, das bei der Verkalkung der Metalle und ähnlichen Vorgängen entweichende Phlogiston besitze negatives Gewicht, die Produkte, Metallkalke usw. müßten daher schwerer sein. Man begreift nicht, daß Männer von Ansehen wie Guyton de Morveau und Macquer, die sich in anderen Fragen als klar denkende Forscher gezeigt hatten, noch kurz vor dem Sturze des Phlogistons solchem Irrtume verfielen.

Wenn auch die meisten Chemiker im zweiten Drittel des 18. Jahrhunderts solchen Entgleisungen nicht unterlagen, so blieben sie doch aus einer gewissen Bequemlichkeit der Annahme des Phlogistons treu, bemühten sich sogar, freilich ohne Erfolg, diesen vermeintlichen Stoff zu fassen. Manche waren geneigt, ihn in der reinen Kohle, andere im Wasserstoff, der als eigenartiges Gas damals erst entdeckt worden war, zu besitzen.

Wie sich dann alle diese Anläufe als nutzlos erwiesen, wie die ganze Phlogistonlehre durch Lavoisier über den Haufen geworfen wurde, soll im Zusammenhang mit den wichtigen Vorarbeiten von Männern wie Black, Scheele,

Priestley, Cavendish u. a. weiter unten dargelegt werden. Diese und manche vor ihnen wirkende Forscher sind überzeugte Phlogistiker gewesen und haben trotz ihrer irrigen theoretischen Meinungen die Wissenschaft durch Entdeckungen und Beobachtungen bedeutsamer Tatsachen gewaltig gefördert, so daß wir, um den Stand der Chemie zur Zeit der größten Umwälzung, die sie erlebt hat, zu würdigen, die wichtigsten Errungenschaften dieser Vorgänger Lavoisiers in verschiedenen chemischen Gebieten kennen lernen müssen.

Fortschritte der Chemie im phlogistischen Zeitalter. — Schon in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts hat es an tüchtigen Beobachtern chemischer Tatsachen nicht gefehlt. Die analytische Chemie, die der Zusammensetzung der Stoffe nachspürt, wurde, wie erwähnt, durch Robert Boyle gefördert, der zuerst das Wort *Analysis* für die chemischen Reaktionen gebrauchte, die das Vorhandensein einzelner Körper in Gemengen erkennen lassen. Der planmäßige Nachweis dieser durch die sogenannte qualitative Analyse gelang erst viel später; immerhin waren die Zeitgenossen Boyles schon im Besitz von Hilfsmitteln zur Erkennung vieler Metalle sowie Säuren, so daß der als Arzt wie Chemiker bedeutende Hoffmann (1660—1742), dessen Tropfen, aus Alkohol und Äther bestehend, noch jetzt seinen Namen tragen, gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Hauptbestandteile von Mineralquellen nachweisen konnte und diese in Salz-, Schwefel- und alkalische Quellen einzuteilen lehrte. Auch der zu gleicher Zeit in Paris lebende Arzt W. Homberg (1652—1715) hat die analytische Chemie gefördert.

Meist waren die damaligen Chemiker mit der Pharmazie in engster Fühlung, gab es doch fast nur Laboratorien in Verbindung mit den Apotheken. Diese Vereinigung erwies sich noch lange Zeit sehr nützlich, da häufig solche Männer, die für sich ohne Anlehnung an die Pharmazie laborierten, der Alchemie anheimfielen. Ein solches Beispiel ist Johannes Kunckel (1630—1702), der unter dem Schutze verschiedener Fürsten dem Problem der Goldmacherei, an die er fest glaubte, nachjagte, dabei aber trotz Vergeudung seiner Kräfte an solches Hirngespinst die technisch-chemischen Kenntnisse, z. B. im Bereiche der Glasbereitung, erheblich bereicherte.

Im Anfang des 18. Jahrhunderts trat unter den Deutschen, die, wie fast alle Chemiker jener Zeit, ihre erste Ausbildung in der Apotheke erhalten hatten, Siegmund Marggraf (1709—1782) hervor. Obgleich bis zu seinem Tode erklärter Phlogistiker, förderte er die analytische und die technische Chemie ganz erheblich durch seine Beobachtungen über die Bildung und das Verhalten der Phosphorsäure, über die bestimmte Unterscheidung der früher miteinander verwechselten Tonerde und Bittererde (Magnesia), über die verschiedene, der Spiritusflamme durch Natrium- und Kaliumsalz erteilte Färbung, besonders durch seine folgenreiche Entdeckung, daß die gleiche Zuckerart im Safte der Runkelrüben enthalten ist wie im Rohrzucker. Er legte zusammen mit seinem Schüler Achard den Grund zu der heute in höchster Blüte stehenden europäischen Zuckerindustrie. Nicht zu vergessen ist, daß ihm bei dieser und bei anderen Entdeckungen das Mikroskop, das er als erster bei chemisch-analy- S. Marggraf.

tischen Arbeiten verwendete, um die Form der sich ausscheidenden Kristalle zu beobachten, die besten Dienste leistete. Die vor ihm in Berlin wirkenden Schüler Stahls, wie Neumann, Eller, Pott, haben wohl einiges, aber viel weniger als Marggraf zur Erweiterung chemischer Kenntnisse beigetragen.

C. W. Scheele. Von seinen Zeitgenossen, die in anderen Ländern die Chemie besonders in analytischer sowie technischer Richtung förderten, verdient hier besondere Erwähnung eine Reihe von Männern, von denen einige auch bei der Vorbereitung der durch Lavoisier herbeigeführten Revolution eine hervorragende Rolle gespielt haben. Carl Wilhelm Scheele, 1742 zu Stralsund, das damals schwedisch war, geboren, verbrachte sein kurzes, aber an Großtaten reiches Leben in Schweden, wo er in Köping 1786 starb. Ihm, dem schlichten und über sehr geringe Mittel verfügenden Apotheker, dem eine wunderbare Beobachtungsgabe eigen war, verdankt die Chemie eine Fülle von Entdeckungen, deren Mannigfaltigkeit Staunen erregt. Über seine folgenreichen Funde im Gebiete der Gase, besonders seine Entdeckung des Sauerstoffes, ist im Zusammenhang mit den Beobachtungen anderer Forscher noch zu berichten. Diese zu der sogenannten pneumatischen Chemie gehörenden Arbeiten waren geradezu die Vorbedingung für das neue, mit Lavoisiers Lehren angehende Zeitalter der Chemie. Aus allem, was Scheele anfaßte, wußte er Wertvolles herauszuholen, trotz der so geringfügigen Hilfsmittel, die ihm zu Gebote standen. Schon eine seiner früheren Arbeiten über den Braunstein führte ihn zur Auffindung von vier neuen Stoffen, dem Sauerstoff, dem Chlor, Mangan und Baryt, deren zwei erste für die Entwicklung der fundamentalsten chemischen Ansichten größte Bedeutung erlangten. Mit der ihm eigenen Findigkeit schuf er ferner Klarheit über bisher übersehene charakteristische Verbindungen der unorganischen Chemie, z. B. der salpetrigen Säure, der Arsen-, Wolfram-, Molybdänsäure. Auch in dem bisher fast unerforschten Gebiete der organischen Chemie war Scheele bahnbrechend tätig, indem er eine stattliche Zahl wichtiger Säuren des pflanzlichen und tierischen Organismus, wie Äpfel-, Wein-, Citronen-, Oxal-, Milch-, Schleim-, Harnsäure, entdeckte und noch heute gültige Methoden ihrer Darstellung schuf. An diese Funde schließt sich die ihm zuerst gelungene Gewinnung der Blausäure und des Glycerins.

T. Bergman. Während die Chemie Scheele eine Bereicherung sondergleichen mit neuen wichtigen Stoffen und mit Methoden ihrer Darstellung verdankt, ist sein Landsmann und Zeitgenosse Torbern Bergman (1735—1784) mit Erfolg bemüht gewesen, seine eigenen und anderer Beobachtungen systematisch zu verwerten, so daß ihm besonders die vortreffliche Ausbildung und zweckmäßige Zusammenfassung analytischer Methoden hoch anzurechnen ist. Auch eine Ordnung der Mineralien auf chemischer Grundlage wurde von ihm versucht. Seine dem Theoretischen zugewandte Gedankenrichtung führte ihn zu den Verwandtschaftserscheinungen, die er mit den unvollkommenen Mitteln und dem geringfügigen Beobachtungsmaterial originell zu deuten versuchte. Davon wird noch die Rede sein. Jedenfalls überholte er die früheren Anläufe von Geoffroy und gab einem der bedeutendsten Chemiker der nächstfolgenden Zeit, Berthollet,

Anlaß, sich mit dem Affinitätsproblem zu beschäftigen. Bergman gehörte als Analytiker zu den wenigen, die der genauen Bestimmung des Gewichtes bei chemischen Vorgängen ihre volle Aufmerksamkeit zuwandten. Er gab schon Vorschriften für die sorgsame Ermittlung der Menge einzelner Stoffe. Schon vor ihm hatten einzelne, wie Boyle, Marggraf, Lomonossow, Black, auf die Bedeutung der Gewichtsverhältnisse hingewiesen, aber ihre Stimmen verhallten. Die traurige Folge davon war, daß die Chemie rückständig blieb, bis Lavoisier und seine Mitarbeiter nachdrücklich und systematisch quantitative Bestimmungen durchführten.

In qualitativer Hinsicht hatte es an Beobachtungen wichtigster Art nicht gefehlt. Eine Reihe unserer Elemente, die freilich von den Phlogistikern für zusammengesetzt gehalten wurden, war zu jener Zeit entdeckt: so der Phosphor, dessen schon im Jahre 1669 dem Alchemisten Brand gelungene Auffindung das größte Aufsehen erregte und selbst einen Leibniz in Aufregung versetzte. Gegen Mitte des 18. Jahrhunderts hatten sich dem Phosphor das Nickel, Kobalt, Platin zugesellt.

Entwicklung der „pneumatischen" Chemie. — Die Entdeckung der gasförmigen Elemente, die besonders in und um das Jahr 1770 fällt, leitet eine neue Zeit der Chemie ein. Die wichtigsten Beobachtungen über diese Stoffe sowie über zusammengesetzte Gase verdanken wir Männern wie Black, Cavendish, Scheele, Priestley, Bayen, die durch die von ihnen sichergestellten Tatsachen den Grund und Boden für die Lehre Lavoisiers geschaffen haben. Die durch letzteren bewirkte Umwälzung der Anschauungen, die Umprägung der wichtigsten chemischen Begriffe konnten nicht allein Folgen einiger vereinzelter Beobachtungen sein, vielmehr erklärt sich diese große Umwälzung eben daraus, daß die mit Feuereifer betriebenen, der Erforschung der Gase zugewandten Arbeiten von den hervorragendsten Chemikern volle Aufklärung brachten über das Problem, das seit Jahrhunderten die Geister in Atem hielt, das der Verbrennungserscheinungen.

Wunderbar ist die Tatsache, daß die Forscher früherer Zeiten es sich mit der Untersuchung von „Luftarten", „Gasen" sehr leicht gemacht haben, obwohl alles Lebende auf die Luft angewiesen ist. Die Frage, was darin der Erhaltung des Lebens dient, ob es andere Gase gibt und welcher Art diese sind, hatte zwar manche beschäftigt, namentlich van Helmont (1577—1644), der zuerst die Bezeichnung „Gas", ein Wort, das sich wahrscheinlich von Chaos ableitet, einführte und wertvolle Einzelbeobachtungen machte. Doch hatte man sich nicht von der allgemeinen Vorstellung freimachen können, daß die gelegentlich beobachteten „Luftarten", z. B. Wasserstoff, *gas inflammabile*, aus Eisen und Säuren, Kohlensäure, *gas silvestre*, bei der Gärung oder aus Kreide und Säure, Schwefelwasserstoff, nur gewöhnliche Luft mit verschiedenartigen Beimengungen seien. van Helmont.

Den ersten Beweis, daß ein Gas als ein besonderer, von atmosphärischer Luft ganz verschiedener Stoff angesehen werden muß, hat Black durch seine ausgezeichnete Untersuchung der Kohlensäure, der sogenannten „fixen Luft" erbracht. Er zeigte in wahrhaft klassischer Weise, daß dieses Gas, das er aus

Kalksteinen und aus Pottasche mit Säuren entwickelte, ohne Rest von dem gelöschten Kalk sowie von ätzendem Alkali wieder gebunden wird, um die Ausgangsprodukte, aus denen es durch Säure entbunden wurde, zu liefern, während atmosphärische Luft nicht von Kalk absorbiert wird. Black, der, geboren 1728, in Glasgow und dann in Edinburg als Professor wirkte und 1799 starb, betätigte sich auch als Physiker in hervorragender Weise; verdankt man doch ihm die Entdeckung der latenten Wärme.

H. Cavendish. Sein Landsmann, H. Cavendish (1731—1810), ein außerordentlich scharfer Beobachter, chemisch und physikalisch gleich gut ausgebildet, hat, obwohl in völliger Abgeschiedenheit, unbeeinflußt durch seine Zeitgenossen arbeitend, einen wahren Schatz von wertvollen chemischen Tatsachen zusammengetragen. Einen besonderen Ruhmestitel bilden seine Untersuchungen über das Wasserstoffgas (*inflamable air*), dessen Eigenart er einwandfrei feststellte. Durch den Nachweis, daß es mit Sauerstoff zu Wasser verbrennt, daß also dieser lange zu den Elementen gezählte Stoff aus den beiden Gasen bestehe, erschütterte er am stärksten die Phlogistonlehre; trotzdem konnte er sich nicht entschließen, diese aufzugeben und die neue Lehre, die den Sauerstoff zum Mittelpunkt erkoren hatte, anzuerkennen. Auch seine Forschungen über Salpetersäure, als deren Bestandteile er Stickstoff und Sauerstoff erkannte, sowie über die von ihm genau ermittelte, konstante Zusammensetzung der Atmosphäre, waren von größter Bedeutung.

Entdeckung des Sauerstoffs. — In jener Zeit war am wichtigsten für die Entstehung und Erstarkung der neuen antiphlogistischen Lehre die Entdeckung des Sauerstoffs, des Elementes, das zur Verbrennung, zur Atmung, zur Verkalkung der Metalle als notwendig erkannt wurde. Unabhängig voneinander haben Scheele und Priestley dieses Gas entdeckt und seine wesentlichsten Eigenschaften richtig erkannt. Auch der Anteil des französischen Chemikers Bayen an dieser Entdeckung ist besonders hervorzuheben. Zeitlich hat Scheele den Sauerstoff früher, und zwar bei verschiedenen Untersuchungen in den Jahren 1771—1773, auch in seinem Verhalten vollständiger beobachtet als Priestley (1774). Infolge des Mangels an einer Gelegenheit, seine Versuche zu veröffentlichen, konnte Scheele nicht verhindern, daß die von Priestley angestellten Versuche, die zur Darstellung dieses Gases führten, zuerst bekannt wurden. Scheeles Priorität ergibt sich aber unzweifelhaft aus seinen Briefen und Laboratoriumsaufzeichnungen, die erst in neuerer Zeit von Nordenskjöld (1892) veröffentlicht worden sind. In neuester Zeit ist die Geschichte der Entdeckung des Sauerstoffs in ausgezeichneter Weise von S. M. Jörgensen behandelt worden (bei Vieweg, Braunschweig).

Priestley (1733—1804), der die Chemie der Gase gleich Scheele außerordentlich beherrschte, war ein phantasievoller, aber höchst exzentrischer Kopf, der seine Geistesgaben nach verschiedenen Richtungen hin, als Theolog, Philosoph, Sprachlehrer, Chemiker, betätigte. Obwohl seine Untersuchungen über Gase dazu beitragen mußten, die Lehre vom Phlogiston zu untergraben, blieb er ihr doch treu bis in das neue Jahrhundert hinein, als schon längst die

antiphlogistische Theorie überall den Sieg errungen hatte. Priestley war in der Gewinnung von Gasen besonders dadurch erfolgreich, daß er zuerst das Quecksilber statt des Wassers zu ihrer Absperrung verwandte; so gelang es ihm, die durch Wasser absorbierbaren oder veränderlichen Gase, wie Ammoniak, Salzsäure, schweflige Säure, Fluorsilicium, zu isolieren.

Wir müssen uns jetzt etwas näher mit der wichtigsten Entdeckung jener Zeit, der des Sauerstoffs, beschäftigen. Wie dieser die Grundlage alles Lebens ist und bleibt, so war er auch bestimmt, zum Fundamente der Chemie, zum Mittelpunkt, um den sie sich dreht, zu werden. Keine Entdeckung irgend eines anderen Elementes hat so weittragende und tiefgreifende Wirkungen für die Entwicklung der chemischen Wissenschaft gehabt, wie gerade die des Sauerstoffes. Vielleicht wird die in die Neuzeit fallende Auffindung des Radiums und seiner ans Wunderbare grenzenden Wirkungen ähnliche Folgen haben.

Wie schon früher von mehreren Beobachtern festgestellt war, enthält die atmosphärische Luft einen Teil, der die Verbrennung und Atmung ermöglicht, sowie bei der unter Einwirkung der Luft sich vollziehenden Verkalkung der Metalle beteiligt ist. Hundert Jahre vor der Zeit, der wir unsere jetzige Betrachtung widmen, hatte dies der scharfsichtige Mayow erkannt (s. S. 5), klarer noch als Boyle. Die Auffassung, daß Luft im Sinne der griechischen Philosophen ein Grundstoff sei, galt vielen schon lange vor Mayow als falsch. So finden sich schon in einer chinesischen Schrift des Mao-Khóa (um 750 n. Chr.) merkwürdige Äußerungen über zwei Grundprinzipien ganz verschiedener Art, aus denen sich die Luft zusammensetzen soll; und der vielseitige Lionardo da Vinci, dem der Verbrauch eines Teiles der Luft bei der Verbrennung im abgeschlossenen Raum bekannt war, folgerte daraus die Zusammensetzung der Luft aus zwei Bestandteilen. Aber erst als man die Frage löste, was bei der Verbrennung oder Atmung entsteht und was für ein Teil der Luft zurückbleibt, begann es zu tagen. Daß ein Licht in einem abgeschlossenen Luftraum nur eine gewisse Zeit zu brennen vermag und daß nach seinem Erlöschen der annähernd gleiche Gasraum vorhanden ist, auch daß dabei fixe Luft, d. i. Kohlensäure entsteht, war schon vor Scheele und Priestley beobachtet, aber diese zeigten, daß die Menge der dabei gebildeten fixen Luft, durch Absorption mit Alkali bestimmt, gleich groß sei dem Teile der Luft, der zur Verbrennung gedient hat. Das rückständige Gas, der Stickstoff, der unfähig ist, die Verbrennung oder Atmung zu unterhalten, war auf diese Weise als ein besonderes Element entdeckt worden, etwa gleichzeitig auch von Rutherford, 1772. Scheele, der dasselbe „verdorbene Luft" nannte, zeigte, wie man diesen einen Gemengteil der Atmosphäre, durch Entfernung des Sauerstoffs mit chemisch wirkenden Mitteln, also durch Absorption, rein gewinnen konnte. Inzwischen hatte er den anderen Gemengteil der Luft, der etwa ein Fünftel von ihr ausmacht, aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Braunstein, Quecksilber- und Silberoxyd, Salpeter, Arsensäure, dargestellt und nach seinem Verhalten gekennzeichnet. Da dieses Gas, wie er beobachtete, die Verbrennung und die Verkalkung von Metallen außerordenlich leicht und lebhaft herbeiführt, so mußte es die gesuchte

„Lebensluft" sein. Er sprach bestimmt aus: „Die Luft muß aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art zusammengesetzt sein."

Priestley, der ohne Kenntnis der Entdeckung Scheeles am 1. August 1774 den Sauerstoff, den er dephlogistisierte Luft nannte, durch Erhitzen von Quecksilberoxyd erhielt, kam zu demselben Schluß wie Scheele. Beide vermochten aber, befangen in der Phlogistonlehre, die weiteren natürlichen Folgerungen aus ihren grundlegenden Beobachtungen nicht zu ziehen.

Schon vor Priestley, im Anfang des Jahres 1774, hatte der französische Chemiker Bayen das Sauerstoffgas aus Quecksilberoxyd gewonnen und aus seinen Versuchen über die Verkalkung (Oxydation) des Quecksilbers gefolgert, daß hierbei das Metall einen Teil der Luft aufnimmt, den der Quecksilberkalk beim Erhitzen wieder abgibt. So erklärt sich auch die Gewichtszunahme des Quecksilbers nach der Verkalkung. Bayen stellte bestimmt die Aufnahme eines Feuerstoffes in Abrede. Er war der erste erklärte Antiphlogistiker; denn Lavoisier war zu jener Zeit noch nicht zu der Klarheit gekommen, die ihn wenige Jahre später in den Stand setzte, die Phlogistonlehre über den Haufen zu werfen und den Sauerstoff zum Mittelpunkt des neuen, des antiphlogistischen Systems zu machen. Ehe dieser merkwürdige Mann zum Reformator der Chemie wurde, waren von den obengenannten Chemikern durch Versuche die wichtigsten Tatsachen festgestellt, welche die Grundlage der neuen Lehre bilden sollten. Erinnern wir uns besonders der folgenden: Der die Verbrennung, Atmung, Verkalkung ermöglichende Teil der Luft war als eine Gasart gefaßt und in ihrer Eigenart erkannt. Sie verbindet sich mit Quecksilber und anderen Metallen zu deren Kalken, mit Kohle zu fixer Luft usw., muß also in den Verbrennungsprodukten und den Metallkalken usw. enthalten sein. Die Männer, die durch ihre Versuche das reiche Tatsachenmaterial geliefert hatten, Scheele und Priestley insbesondere, waren durch ihr Festhalten am Phlogiston unfähig, diese so einfachen Schlüsse zu ziehen.

Lavoisier und sein Werk. — Lavoisier zog diese Schlüsse mit sicherem Griffe. Man kennt jetzt genau die Umstände, die ihn in den Stand setzten, sein großes Reformwerk zu beginnen. Bevor er von den obigen grundlegenden Entdeckungen Kenntnis erhielt, war er über das Wesen der Verbrennungs- und Verkalkungsvorgänge vollständig im unklaren, obwohl seine eigenen Versuche, wenn sie von chemischen Gesichtspunkten aus richtig gedeutet wurden, schon früher ihm Klarheit verschaffen mußten. Aus seinen glanzvoll abschließenden Leistungen können und müssen wir folgern, daß er vorwiegend infolge seiner ausgezeichneten physikalischen Ausbildung und seines mathematisch geschulten Denkens, weniger durch seine eigenen chemischen Untersuchungen die große Aufgabe gelöst hat, die darin gipfelte, daß er das bisherige Lehrgebäude der Chemie zertrümmerte und ein neues aufrichtete, das in seinen Grundlagen bis in die Gegenwart sich erhalten hat.

Vor Schilderung dieser großen Tat sei einiges aus dem an Erfolgen reichen Leben des großen Mannes, der ein so tragisches Ende finden sollte, mitgeteilt.

A. L. Lavoisier, 1743 geboren, erhielt eine treffliche Ausbildung, besonders in mathematisch-physikalischer Richtung, aber auch in den benachbarten Hilfswissenschaften. Seine chemische Erziehung verdankt er dem durch seine anregende Lehrtätigkeit berühmten Rouelle. Seine wichtigsten Arbeiten chemischer Richtung stehen im engsten Zusammenhang mit dem von ihm geleisteten Reformwerk. Schon frühzeitig trat bei ihm das Streben in den Vordergrund, seine Kenntnisse dem Vaterlande zugute kommen zu lassen; als Mitglied der französischen Akademie und vieler Kommissionen leistete er dem Gemeinwohl durch gutachtliche Tätigkeit hervorragende Dienste (z. B. als Mitglied des *Bureau de consultation*, der *Commission des poids et mésures*). Die Untersuchungen über spezifische Wärme und Verbrennungswärme verschiedener Stoffe, über die Schmelzwärme des Eises, lassen ihn als trefflichen Physiker erkennen. Auch an die Erforschung der Zusammensetzung von bis dahin unerkannten organischen Substanzen, ja an physiologisch-chemische Versuche wagte er sich nicht ohne Erfolg. Als sichere Führerin bei chemischen Arbeiten hatte Lavoisier die Wage erkannt, und dem regelmäßigen Gebrauche einer solchen, die eine bis dahin nicht erreichte Genauigkeit der Wägungen verbürgte, sind seine späteren Erfolge gewiß zum großen Teil zuzuschreiben. Auf der Höhe seines Schaffens angelangt, schrieb er 1789 das erste größere, die Neuzeit einleitende Lehrbuch: *Traité élémentaire de Chimie* und zeigte darin seine große Gabe, die vorhandenen Tatsachen zusammenzufassen und aus ihnen allgemeine Folgerungen abzuleiten.

Lavoisiers wissenschaftliche Verdienste und die seinem Vaterlande nützlichen Leistungen wurden ihm schlecht gelohnt. Als einer der in ihrer Gesamtheit gehaßten Generalpächter blieb er nicht vor dem Schicksal vieler seiner besten Mitbürger bewahrt. Auf Grund nichtiger Beschuldigungen zum Tode verurteilt, wurde er zugleich mit 28 anderen Generalpächtern am 8. Mai 1794 durchs Fallbeil hingerichtet. Daß seine einflußreichsten Fachgenossen, ein Fourcroy, de Morveau, die ihm so viel Dank schuldeten, nichts zu seiner Rettung haben tun können, ist eine überaus peinliche und traurige Tatsache.

Bei der Würdigung dessen, was Lavoisier für die Wissenschaft als Chemiker geleistet hat, sind die Urteile der Mit- und Nachwelt sehr verschiedenartig ausgefallen; es ist bemerkenswert, daß viele seiner Landsleute nur seine Verdienste hervorheben, seine offensichtlichen Schwächen aber milde übersehen. Seine Geistesschärfe und Gedankenklarheit haben allseitige Bewunderung gefunden. Seine chemischen Experimentaluntersuchungen dagegen sind nach der Art ihrer Entstehung vielfach als nicht einwandfrei erkannt worden, und gerade diejenigen Arbeiten, die ihn zur Aufstellung der neuen antiphlogistischen Lehre geführt haben, bieten der Kritik manchen Angriffspunkt. Es war schon oben hervorgehoben worden, daß Lavoisier über die Verbrennung und ähnliche Vorgänge zu der Zeit, als Scheele und Priestley den Sauerstoff entdeckt und gekennzeichnet hatten, sich noch im unklaren befand. Bei richtiger Bewertung seiner Veröffentlichungen und unter Benutzung der Aufzeichnungen Priestleys und Scheeles gelangt man nämlich zu folgendem Tatbestand:

Gegen Ende des Jahres 1772 erklärt Lavoisier die Gewichtsvermehrung der Metalle bei Verkalkung sowie des Phosphors bei der Verbrennung durch die Aufnahme einer großen Menge „Luft", spricht auch von viel Luft, die bei der Reduktion von Bleiglätte mit Kohle entsteht, ohne den großen Unterschied der fraglichen Luftarten hervorzuheben. Ebenso ist er noch im unklaren über die Natur der die Verkalkung herbeiführenden „Luft", als er im Jahre 1774 ein Experiment Boyles, die Verkalkung von Zinn in einem geschlossenen, lufterfüllten Gefäß wiederholt. Als wägender Physiker meistert er den Versuch in allen Einzelheiten. Aus dem gleichen Gewichte des Gefäßes vor und nach dem Erhitzen schließt er, daß keine Feuermaterie vom Zinn aufgenommen ist, welchem Irrtum Boyle verfallen war. Beim Öffnen des Gefäßes dringt Luft ein, und nun zeigt sich eine Gewichtszunahme, die für den ganzen Apparat ebensogroß ist wie die, welche das Zinn selbst erfahren hat. Daraus zieht er den Schluß, daß „Luft" aufgenommen worden ist und sich mit dem Zinn verbunden hat. Aber welcher Teil der „Luft" es ist, welche Beschaffenheit der hinzugetretene Stoff hat, diese chemische Erkenntnis fehlt ihm völlig. Ja, aus seinem im November 1774 gehaltenen Vortrage über diese Versuche, sowie aus Laboratoriumsaufzeichnungen vom März 1775 ist zu ersehen, daß er immer noch unsicher umhertastete, obwohl inzwischen die Entdeckung des Sauerstoffs ihm von Priestley persönlich mitgeteilt worden war. Es zeigt sich in allem die Bevorzugung, die Lavoisier den physikalischen Umständen zuwandte, während er für die chemische Seite der Vorgänge wenig Interesse hatte.

Schon im Laufe des Jahres 1774 wurde Lavoisier, wie man bestimmt annehmen muß, mit dem Ergebnis der Versuche Bayens bekannt (s. S. 14), die ihm mehr noch als seine eigenen die Erklärung der Verkalkung hätten erschließen müssen. Besonders wichtig aber war der Besuch Priestleys im Oktober 1774 in Paris, denn wie dieser selbst berichtet, hat er dort zum Erstaunen der um Lavoisier versammelten Naturforscher die Mitteilung gemacht, daß durch Erhitzen von Quecksilberkalk und Mennige ein Gas entsteht, in dem ein Licht viel besser brennt als in Luft. Diese „feuernährende" Eigenschaft des Sauerstoffes hatte Bayen nicht beobachtet. Erst mehrere Monate nach dieser Mitteilung Priestleys, nämlich im März 1775, wiederholte Lavoisier dessen Versuche und die Bayens mit größerer Genauigkeit, besonders unter Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse. Aber auch damals ist er noch nicht im Besitz der vollen Erkenntnis, daß es sich um eine bestimmte Gasart handelt, die einen Teil der Luft ausmacht. Die Änderungen, die er an seiner ersten Veröffentlichung vorgenommen hat, als diese in den Memoiren der Akademie für 1775, aber 3 Jahre später (1778) erschienen, können als Beweis für seine unbestimmte Auffassung dienen. Diesen Umstand, daß frühere Arbeiten Jahre nach ihrer ersten Publikation für die Memoiren eine andere Fassung erhielten, muß man bei der historischen Beurteilung im Auge behalten. Erst im Jahre 1776 kommt Lavoisier, wesentlich angeregt durch Versuche Priestleys, die er wiederholt, und gestützt auf die Beobachtung, daß Phosphor aus der Luft etwa ein Fünftel entnimmt, um eine Säure zu bilden, zur Klarheit und ist

imstande, aus der Summe nun richtig begriffener Tatsachen ein klares Ergebnis abzuleiten: seine Verbrennungs- oder Oxydationstheorie, die er zuerst in seinen „Mémoires sur la combustion en général" veröffentlichte.

Lavoisiers Oxydationstheorie. — Ihre wichtigsten Sätze sind die folgenden:

„Die Körper brennen nur in reiner Luft (air éminemment pure). Diese wird bei der Verbrennung verbraucht, und die Gewichtszunahme des verbrannten Körpers ist gleich der Gewichtsabnahme der Luft. Der brennbare Körper wird gewöhnlich durch seine Verbindung mit der „reinen Luft" in eine Säure verwandelt, die Metalle dagegen in Metallkalke."

Die willkürliche Annahme eines Brennstoffes, des Phlogiston, ist verschwunden, das erlösende Wort gesprochen, das die Geister von dieser Fessel befreit hat. Ehe wir von der Aufnahme der neuen Lehre, die in Frankreich sofort viele einflußreiche Anhänger gewann, bei den Chemikern anderer Länder berichten, muß sich unsere Betrachtung der Entwicklung zuwenden, die sie durch ihren Schöpfer selbst erhielt. Die beiden ersten Sätze bedurften, nachdem sie in wichtigen Fällen als zutreffend erkannt waren, kaum weiterer Beweise; sie zeigten sich stark genug, den Angriffen einzelner Phlogistiker zu trotzen, die noch versuchten, ihre Anschauungen durchzusetzen. Dagegen wurde die im letzten Satz aufgestellte Behauptung der Bildung von Säuren, die demnach stets das „Principe oxygine" oder „acidifiant" enthalten sollten, zu einem Stein des Anstoßes für Lavoisier selbst und für seine Nachfolger, die sich von diesem in seiner Allgemeinheit unhaltbaren Lehrsatz nicht zu trennen vermochten. In der Tat hatte Lavoisier recht, zu behaupten, daß durch Verbrennung von Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff Säuren entstehen. Auch die Salpetersäure wurde, nachdem Cavendish ihre Bildung aus Stickstoff und Sauerstoff erwiesen hatte, als Verbrennungsprodukt des Stickstoffes erkannt. Aber ebenso sollte die lange bekannte Salzsäure Sauerstoff enthalten: eine unrichtige Annahme, die erst mehrere Jahrzehnte später nach schweren Kämpfen zum Heile der sich kräftig entwickelnden Wissenschaft beseitigt wurde.

Zusammensetzung des Wassers.

Daß durch Verbrennung von Wasserstoff ebenfalls eine Säure entstehen müßte, stand für den Theoretiker Lavoisier fest, und er suchte eifrigst, eine solche als Oxydationsprodukt zu fassen, natürlich ohne Erfolg. Wir wissen ja, daß dabei nur Wasser entsteht. Diese Tatsache erwiesen zu haben, ist allein das Verdienst des Phlogistikers Cavendish. Wenn Lavoisier selbst nicht die Wahrheit fand, so war dies teils die Folge seiner Befangenheit, da er eine Säure finden wollte, teils sein oft erprobter Mangel an chemischem Forschungstalent. Als sehr kleinlich ist das Verhalten Lavoisiers zu bezeichnen, der sich bemüht hat, den Hauptanteil an jener Entdeckung sich selbst zuzuschreiben. Allerdings erwies sich erst in seiner Hand diese von den Phlogistikern in ihrer Art gedeutete grundlegende Beobachtung fruchtbringend, denn ihm war sofort die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff klar. Gestützt auf diese Auffassung, vermochte er ohne weiteres die Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen, wobei letzteres den Sauerstoff aufnimmt, während

der Wasserstoff frei wird, richtig zu deuten, ebenso die Bildung von Wasser bei der Reduktion von Metallkalken oder Metalloxyden, wie er sie nannte, zu erklären. Endlich war ihm, nicht ohne die Mitarbeit von Laplace, nun die Entwicklung von Wasserstoff bei der Auflösung mancher Metalle in Säuren klar geworden. Gerade die Erklärung dieser Reaktion entwaffnete die phlogistische Lehre, die einen Hauptbeweis für den Gehalt der Metalle an Phlogiston in dem Entweichen des Wasserstoffes, der mit Phlogiston identisch sein sollte, erblickte. So wurde die Entdeckung der wahren Zusammensetzung des Wassers in vollstem Sinne des Wortes zu einem Grundpfeiler des neuen antiphlogistischen Systems.

Mit dieser im Jahre 1783 gewonnenen Erkenntnis war der Sturz der Phlogistonlehre besiegelt. Die neuen, durch ihre Einfachheit verblüffenden Gedanken, die Lavoisier in seinen Schriften aussprach und die von seinen hervorragenden Mitarbeitern und Anhängern auch in anderen Ländern verbreitet wurden, fegten die morsch gewordene alte Theorie bald hinweg. Eine Wahrnehmung, die man in dieser Zeit, seit Beginn der neuen Lehre 1777 bis zu ihrer Befestigung, etwa 1785, machen kann, ist bemerkenswert: Lavoisier stand in seinem Kampfe gegen die alte Auffassung zunächst fast allein, nur gestützt von einigen hervorragenden Physikern und Mathematikern, besonders Laplace, Monge, Cousin, die sich ihm auch als Mitarbeiter zugesellten. Seine physikalisch-mathematische Denkweise mag diese Geistesgemeinschaft hinreichend erklären. Allmählich traten ihm Chemiker von Bedeutung als Mitkämpfer zur Seite; in erster Linie Berthollet, der sich im Jahre 1786 zur Antiphlogistik bekannte, im nächsten Jahre Fourcroy und Guyton de Morveau. Mit diesen drei Männern hat Lavoisier die erste innere Einrichtung und Ausstattung des Neubaues, die Systematik der antiphlogistischen Chemie in Angriff genommen. Die erste mustergültige Zusammenfassung dieser gelang ihm in seinem schon erwähnten Traité de Chimie (1789).

Ende der Phlogiston-Lehre. — Nur wenige von den namhaften Chemikern jener Zeit blieben der alten Auffassung treu oder suchten sie durch geringfügige Änderungen zu bessern und lebensfähig zu machen, so z. B. in England Cavendish und Priestley, die aber durch ihre wichtigen Versuche gerade die besten Helfer Lavoisiers geworden waren, in Frankreich selbst Baumé de la Méthérie, Sage, in Deutschland Westrumb, Crell, Wiegleb u. a. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts war nun wirklich die neue Lehre in allen Kulturländern siegreich. In Deutschland wirkten dafür durch Wort und Schrift Hermstädt, Girtanner, Klaproth, in England Kirwan, Higgin, in Holland Troostwyk und van Marum, in Italien Brugnatelli u. a.

Ehe wir uns mit der Form beschäftigen, die Lavoisier und seine Mitarbeiter der neuen chemischen Lehre gaben und die längere Zeit für alle Versuche, die chemischen Tatsachen systematisch zu ordnen, maßgebend blieb, sind einige Bemerkungen über Lavoisiers Eigenart am Platz. „Wo viel Licht, da ist auch viel Schatten", — dies Wort bestätigt sich beim Einblick in seine geistige Werkstatt. Großartig bewährte sich die von ihm planmäßig betriebene Anwendung der Wage, die ihm die klare Erkenntnis der Gewichtsveränderungen bei chemischen

Prozessen erschloß. Vorwiegend Physiker, weiß er mit kühnem Geiste aus seinen Beobachtungen Schlüsse von allgemeinster Bedeutung zu ziehen: er spricht mit klaren Worten das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes aus, wonach kein Stoff in der Welt neu geschaffen oder verloren wird. Die Stoffe, die bei chemischen Vorgängen in Wechselwirkung treten, sind in ihrer Summe vor und nach der Reaktion gleich, ihre Mengen lassen sich daher in Gleichungen bringen. So hat Lavoisier mit hohem Geistesflug künftigen Generationen die Wege gewiesen. Die ganze Chemie fußt auf diesem Grundsatz, den er ausgesprochen hat. Freilich ist die Erhaltung des Stoffes schon vor Lavoisier von vielen unbewußt empfunden, von einigen ausgesprochen worden, am schärfsten wohl von Lomonossow, dessen Schriften Lavoisier sicher nicht gekannt hat, da sie überhaupt auch in Rußland, wo sie entstanden, wirkungslos geblieben waren. Wie Lomonossow auch über die Wärme Vorstellungen hegte, die ganz modern anmuten, so hatte sich auch Lavoisier von dem Vorurteil, das die meisten seiner Zeitgenossen hegten, freigemacht, von der Vorstellung nämlich, daß die Wärme stofflicher Natur sei. Gerade dadurch war er imstande, bei chemischen Vorgängen die Wärmeerscheinungen von den Gewichtsveränderungen streng zu scheiden, während andere dem Irrtum verfielen. mit der Wärme trete auch Stoff aus. Als Physiker steht Lavoisier demnach der Nachwelt groß vor Augen. Seine eigenen Leistungen auf rein chemischem Gebiete sind nicht so hoch zu bewerten, wie schon an anderer Stelle betont ist, denn die Anregung zu grundlegenden Versuchen hatte er von anderen erhalten, besonders von Priestley, Scheele, Cavendish und Bayen, die in ihrer phlogistischen Befangenheit sich nicht zu einer richtigen Deutung der Tatsachen durchzuringen vermochten. Lavoisiers Verhalten gegenüber den Leistungen anderer ist nicht einwandfrei gewesen. Er wurde den Verdiensten eines Marggraf, Black, Cavendish, Bayen nicht gerecht; er verschwieg, ja verdunkelte deren Arbeiten. Auch die schon erwähnte Tatsache, daß er seine Berichte vor der Aufnahme in die Mémoires de l'académie française, die 3—4 Jahre später erschienen, als das Titelblatt angibt, den neueren Erfahrungen gemäß ohne besonderen Hinweis auf die frühere Fassung veränderte, spricht nicht für die Uneigennützigkeit des objektiven Forschers.

Gesetz von der Erhaltung des Stoffes.

Wenn es demnach an Schatten nicht fehlt, so überstrahlt doch das Licht, das von Lavoisier ausging, solche kleinliche Anwandlungen, denen er unterlag, erheblich. Sein umfassender Geist schuf an Stelle einer alten Welt von Anschauungen eine neue Lehre, die ganz und gar sein Gepräge trug und die fortan der Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert zugrunde gelegt wurde. Diese damals moderne Chemie — Fourcroy nannte sie „Chimie française" — gipfelte, wie oben ausgeführt, in der richtigen Erkenntnis der Vorgänge, die man nun als Oxydationen und Reduktionen bezeichnet. Lavoisier errichtete, davon ausgehend, ein Lehrgebäude, bei dem ihm seine oben genannten drei Mitarbeiter zur Seite standen. In dem Traité de Chimie, dem das für die Einteilung der unorganischen Stoffe wichtige, von den vier Forschern herausgegebene Werk „Methode de nomenclature chimique" 1787 voranging, erstand das erste Lehr-

buch der antiphlogistischen Lehre, das längere Zeit, bis neue Tatsachen zu einer wichtigen Reform führten, als Muster bestehen blieb.

Systematik der antiphlogistischen Chemie. — Lavoisier nahm zunächst eine große Zweiteilung der Stoffe vor: in Elemente und in Verbindungen. Die ersteren, zu denen er alle bisher nicht zerlegbaren Substanzen zählte, schied er in Unterabteilungen: voran stellte er Wärme und Licht, im Widerspruch mit seiner Annahme, daß sie nicht stofflicher Natur seien; dann in eine besondere Gruppe den Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Zur zweiten Gruppe gehörten die säurebildenden Nichtmetalle: Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, ferner die hypothetischen Radikale der Salz-, Bor- und Flußsäure. Das Bor und Fluor wurden erst später isoliert, während das von Scheele entdeckte Chlor damals nicht als Element, sondern als „oxydierte Salzsäure" angesehen wurde. Die dritte Klasse unzerlegbarer Stoffe umfaßte die Metalle. Welche Klarheit war hier erzielt gegenüber der phlogistischen Auffassung, nach der alle oxydierbaren Elemente zusammengesetzt waren! Die von Lavoisier anfangs zu den Grundstoffen gerechneten Alkalien und Erden wurden, obwohl damals noch nicht in ihre Bestandteile zerlegt, doch als Oxyde betrachtet, deren Spaltung künftigen Zeiten vorbehalten blieb.

Die Verbindungen werden in binäre und terniäre, also aus zwei oder drei Grundstoffen bestehende, eingeteilt. Zu ersteren gehören namentlich Säuren und Basen: Oxyde der Nichtmetalle und der Metalle, ferner Schwefel- und Phosphorverbindungen (sulfures, phosphures). Die wichtigsten zu den terniären Verbindungen zählenden Stoffe sind die Salze, durch Vereinigung von Basen und Säuren entstanden.

Nomenklatur Lavoisiers. — Die Bezeichnungsweise Lavoisiers, der hierbei besonders von Guyton de Morveau kräftig unterstützt wurde, ist für jene Zeit ein Meisterstück genialen Weitblickes. Für die Grundstoffe werden von ihm meist die alten Namen beibehalten, nur die neuentdeckten Gase erhalten solche, aus denen ihr wichtigstes chemisches Verhalten hervorgeht: Sauerstoff = Oxygène, Wasserstoff = Hydrogène, Stickstoff = Azote oder Nitrogène. Die Säuren werden durch Vorsetzen des Wortes acide vor die Namen des echten Elementes so genannt, wie noch heute in französischer Sprache üblich ist: *acide sulfurique, phosphorique, carbonique, azotique.* — Für niedrigere Oxydationsstufen desselben Elementes wird die Endsilbe „eux" gebraucht, z. B. *acide sulphureux* usw.

Die Basen bezeichnet Lavoisier, ihrer Zusammensetzung entsprechend, als Oxyde, z. B. *oxyde de plomb, de cuivre.* Zur Benennung der Salze werden ihre beiden Bestandteile in folgender Weise benutzt: die Säuren liefern den Gattungsnamen, indem zum Beispiel salpetersaure Salze als *nitrates*, schwefelsaure als *sulfates*, phosphorsaure als *phosphates* bezeichnet werden, während die Namen der in den Salzen enthaltenen Metalle angefügt werden, so daß wir folgende noch heute gebräuchliche Namen finden: *nitrate de plomb, sulfate de baryte* usw.

Der Fortschritt, den diese Einteilung und Bezeichnungsweise unorganischer Stoffe aufwies, war sehr groß. An Stelle der chaotischen Unordnung der früheren

Lehrbücher der Chemie mit so vielen Trivialbezeichnungen, deren Ursprung zum Teil schwierig festzustellen war und die nichts von der Zusammensetzung der Verbindungen aussagten, trat jetzt übersichtliche Ordnung und klare Benennung der Stoffe. Die noch zu lösende Hauptarbeit stand aber noch bevor: die genaue Ermittlung der wahren, durch die Menge der Einzelbestandteile ausgedrückten Zusammensetzung. Die planmäßige, zielbewußte Lösung dieser Aufgabe hat zur Aufstellung und Ausgestaltung der Atomtheorie geführt. Diese gibt der neuen Zeit, in die wir mit dem 19. Jahrhundert eintreten, das bestimmte Gepräge (siehe den zweiten Abschnitt).

Mitarbeiter Lavoisiers. — Ehe diese Entwicklung zu schildern ist, verdienen die Leistungen der Mitarbeiter Lavoisiers sowie einiger anderer Chemiker noch besondere Beachtung, da sie mehr oder weniger dazu beigetragen haben, die neue Ära vorzubereiten. Unter den französischen Forschern ragt Cl. Berthollet, geboren 1748, gestorben 1822, hervor. Sein Einfluß auf das naturwissenschaftliche Unterrichtswesen Frankreichs, auf die Organisation gemeinnütziger Unternehmungen, und seine Tätigkeit als Lehrer sind hoch zu bewerten. Auch seine chemischen Untersuchungen über wichtige Teile der unorganischen Chemie haben die chemische Erkenntnis vertieft und die neue Lehre gestärkt. Besonders bedeutsam, ja von tiefgreifendem Einfluß waren die Forschungen, die sich auf die Lehre der chemischen Affinität bezogen und die er in einem epochemachenden Werke, „Essai de statique chimique“ (1803), niederlegte. Wir werden seinen Gedankengängen, die sich erst in neuerer Zeit fruchtbar gezeigt haben, nachdem sie zunächst einer gesunden Entwicklung im Wege zu stehen schienen, mehrfach begegnen. Persönlich hat Berthollet, der schon während des Kaiserreiches, aber auch nach der Restauration zu den höchsten Ehren gelangt war, in günstigster Weise auf den Zusammenschluß französischer Naturforscher gewirkt, indem er die namhaftesten derselben in seiner Wohnung zu Arceuil bei Paris regelmäßig zu einer engeren Akademie vereinte, von deren fruchtbarem Wirken inmitten kriegerischer Zeiten zehn Jahre lang die „Mémoires de la société d'Arceuil“ mit ihren vorzüglichen Abhandlungen rühmlichst Zeugnis ablegen. Berthollet.

A. Fr. Fourcroy, geboren 1755, gestorben 1809, hat außer Lavoisier selbst wohl am meisten durch seine umfängliche literarische Tätigkeit sowie als anregender Lehrer zur Verbreitung und Anerkennung des antiphlogistischen Systems beigetragen. Zur Erhöhung dieses Einflusses diente seine Stellung an der Spitze des öffentlichen Unterrichtswesens, das nach seinem Plane unter starker Heranziehung naturwissenschaftlicher Studien umgestaltet wurde. An der Gründung der höheren Lehranstalten, der École polytechnique, École centrale de médecine, an der Gestaltung des naturhistorischen Museums hatte Fourcroy wesentlichen Anteil, und so ist ihm sicher mittelbar die Blüte, zu der die chemische Forschung während der nächsten Jahrzehnte gerade in Frankreich kam, zuzuschreiben. Seine meist physiologisch-chemischen Untersuchungen haben keine allgemeine Bedeutung erlangt, schon eher die, welche er im Verein mit seinem Schüler Vauquelin (geb. 1763, gest. 1829) veröffentlichte, die wohl mehr auf Fourcroy.

des letzteren Rechnung zu setzen sind und die Kenntnis wichtiger, bisher unbekannter unorganischer und organischer Stoffe angebahnt haben.

G. de Morveau. Der dritte im Bunde mit Lavoisier, Guyton de Morveau (1737—1816), ist als origineller Forscher im Gebiete der Experimentalchemie weniger hervorgetreten, als durch seine geschickte, höchst anregende Mitwirkung bei der Einrichtung des neuen Systems, besonders bei der Begründung der neuen Nomenklatur, deren erste Fassung von ihm herrührt. Auch der fruchtbaren Tätigkeit, die von ihm als Lehrer und Organisator ausging, ist zu gedenken.

Im letzten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts standen die Chemiker fast vollständig im Zeichen der von Lavoisier begründeten neuen Richtung. Sein Lehrbuch diente als Führer. Es kamen nicht nur seine theoretischen Anschauungen zur Herrschaft, auch die Anwendung feiner Wagen, die Bestimmung der Gewichtsverhältnisse bei chemischen Vorgängen wurde in ihrer vollen Bedeutung gewürdigt und trug bald treffliche Früchte. Die Untersuchungen von Proust und J. B. Richter über die Zusammensetzung von Oxyden und Salzen gehören hierher und leiten das Zeitalter der Atomtheorie ein. Wegen ihres Zusammenhanges mit dieser sind die Arbeiten der Genannten in dem nächsten Abschnitt behandelt.

Der Altersgenosse Lavoisiers, M. H. Klaproth (1743—1817), der, ursprünglich Apotheker, später in Berlin als Professor der Chemie an der neugegründeten Universität wirkte, ist, nachdem er sich zur neuen Lehre bekannt hatte, auf analytischem und mineralogisch-chemischem Gebiete mit größtem Erfolge tätiggewesen, hat auch die anorganische Chemie durch Entdeckung verschiedener Elemente und Erden bereichert, z. B. des Urans, Titans, der Cererde. In anderen Ländern wies, abgesehen von Frankreich, die Chemie in jener Zeit keine erheblichen Fortschritte auf.

Chemische Unterrichtsmittel. — Betrachten wir noch die allgemeinen Zustände in der Chemie während des 18. Jahrhunderts, so liegt die Frage nahe: Auf welche Weise wurden chemische Kenntnisse vermittelt und verwertet? Die Praxis des Chemikers konnte fast nur in den Apotheken erlernt werden, und so gehen denn auch nahezu alle Chemiker aus den Offizinen hervor. Einen planmäßigen Laboratoriumsunterricht, der einer Anzahl junger Männer zugute kommt, gab es nicht, dazu fehlte auch die Methode. Erst in den letzten Jahrzehnten des 18. Jahrhunderts begann man auf die Gestaltung des Unterrichtes durch Vorlesungen, die in theoretische und experimentale geschieden wurden, namentlich in Frankreich Wert zu legen. Rouelle, der Lehrer Lavoisiers, und später Fourcroy waren durch ihre glänzenden Vorträge, denen auch einige Versuche zur Erläuterung beigegeben wurden, berühmt. Vauquelin versuchte damals neben seinen Vorlesungen im kleinen Maßstabe eine Art Laboratoriumsunterricht strebsamen Studenten zu erteilen. Immer aber waren es nur wenige Auserwählte, die sich solchen Vorzugs erfreuen durften.

Periodische Schriften. Die chemische Literatur nahm ebenfalls gegen Ende des 18. Jahrhunderts einen erheblichen Aufschwung. Früher vermittelten fast nur die selten erscheinenden Berichte einiger gelehrter Gesellschaften die neuen Ergebnisse

der Forschung. Im Jahre 1789 traten an Stelle der *Mémoires de l'académie française* unter Leitung von Lavoisier und seinen Mitarbeitern die *Annales de chimie*, die alle folgenden über Frankreich hereinbrechenden Stürme überdauert haben. In Deutschland kamen etwa zur selben Zeit Crells Chemische Annalen, Scherers Allgemeines Journal der Chemie und die Annalen der Physik von Gren und Gilbert auf, aus denen zum Teil die heutigen Zeitschriften hervorgegangen sind.

Lehrbücher.

Von chemischen Lehrbüchern hatten die von Lemery (Cours de chimie) und von Macquer (Éléments de chymie théorétique et pratique) lange Zeit die größte Verbreitung, bis Lavoisiers Traité de chimie als mustergültiges Werk, das bald in andere Sprachen übertragen wurde, alle früheren in den Schatten drängte.

Akademien.

Am Schlusse dieses ersten Abschnittes ist ein Wort über die gelehrten Gesellschaften am Platze, die, seit Mitte des 17. Jahrhunderts entstehend, zur Verbreitung chemischer Tatsachen und Gedanken erheblich beigetragen haben. Daß Boyle sich mit Gesinnungsgenossen zu einem wissenschaftlichen Verein verband, aus dem die *Royal Society* hervorging, wurde oben schon erwähnt. Wie diese nach dem Vorbilde der *Accademia del cimento* in Florenz gegründet war mit dem Ziele, wissenschaftliche Forschungen ohne jeglichen Nebenzweck durchzuführen, so entstanden bald andere, zu hohem Ansehen gelangende Gesellschaften. In erster Linie ist die französische *Académie royale des sciences* (gegründet 1666) zu nennen; fast gleichzeitig wurde die älteste deutsche *Academia caesarea Leopoldina naturae curiosorum* gegründet, und besonders infolge der Bemühungen von Leibniz trat i. J. 1700 die Berliner Akademie ins Leben; ihr folgten andere, so die Petersburger (1725), die schwedische (1739), die dänische (1743) u. a. m. Daß ein besonderer Nutzen der Akademien dem Zusammenwirken und der persönlichen Berührung verschiedener Forscher zuzuschreiben sei, hat in sehr bezeichnender Weise der große Astrophysiker Laplace ausgesprochen: „Während der einzelne Gelehrte sich leicht dem Dogmatisieren hingibt, führt in einer gelehrten Gesellschaft der Zusammenprall dogmatischer Ansichten sehr bald zu ihrer Zerstörung. Der Wunsch, sich gegenseitig zu überzeugen, ruft ferner unter den Mitgliedern die Übereinkunft hervor, nichts anderes als die Ergebnisse der Beobachtung und Rechnung anzunehmen."

Rückblick.

Zur Überleitung in die neue Zeit, an deren Beginn die Atomtheorie Daltons steht, ist ein Rückblick auf die letzten Kämpfe und ein Ausblick in die kommenden Zeiten am Platze. Die Schilderung der Leistungen Lavoisiers hat gezeigt, daß er als Chemiker auf den Schultern seiner Vorgänger und bedeutenden Zeitgenossen stand, ohne deren Entdeckungen die neue Lehre kaum in der Gestalt, die der geniale Mann ihr zu geben verstand, zur Erscheinung gelangt wäre. Mit Hilfe seiner Mitarbeiter war es ihm möglich, die bisherige Auffassung der wichtigsten chemischen Vorgänge, besonders der Oxydationsprozesse, durch eine gerade entgegengesetzte Auffassung zu ersetzen. Die schon lange

an Altersschwäche leidende phlogistische Theorie mußte durch die Wucht der mit überzeugenden Tatsachen gestützten Gegengründe zusammenbrechen. Es vollzog sich eine vollständige Umwälzung der Begriffe, eine Neugestaltung der chemischen Lehren.

Alle die wichtigen Vorgänge, bei denen bisher das Entweichen von Phlogiston vorausgesetzt wurde, fanden ihre ungezwungene Erklärung durch die Annahme, daß Sauerstoff von den brennbaren oder oxydierbaren Stoffen aufgenommen wird; und umgekehrt, die durch Zutritt von Phlogiston gedeuteten Vorgänge der Reduktion wurden nun durch die Ausscheidung, also durch Entziehung von Sauerstoff erklärt.

Die Zeit war gekommen, in der die Widersprüche, in die sich die alte Lehre des Phlogistons verwickelt hatte, nur gewaltsam zu lösen waren, denn in keinem Falle konnte die Existenz des hypothetischen Brennstoffes nachgewiesen werden.

Wohin kam dieser bei der Verkalkung des Metalls, oder bei der Verbrennung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor im geschlossenen Raume? Wie war die erwiesene Zunahme des Gewichtes von Metallen bei ihrer Verkalkung, wie die Abnahme des Gewichtes der Metalloxyde bei ihrer Reduktion mit Kohlenstoff oder Wasserstoff, wie endlich die Bildung von Wasser bei diesem Vorgange zu deuten? Die Annahme des Phlogistons stand bei all diesen Vorgängen in grellstem Widerspruch mit den einfachsten Tatsachen und mußte fallen gelassen werden. Damit war der ganzen Phlogistontheorie das Fundament entzogen. Sie brach in sich zusammen.

Eine Folge der neuen Auffassung, die das Phlogiston als unnützen, dem Reiche der Phantasie angehörigen Stoff beseitigte, war die Umkehrung der Vorstellungen, die man sich von der Zusammensetzung wichtiger Stoffe bisher gemacht hatte: Die Elemente der Phlogistontheorie, wie Metalloxyde, Säuren, wurden als zusammengesetzte Stoffe, die als zusammengesetzt angesehenen Metalle, sowie der Schwefel, Phosphor, nun als Elemente erkannt. In der Tat hatte hier Lavoisier eine vollständige Revolution der chemischen Lehren zustande gebracht. Daß diese gewaltsame Umgestaltung zu einer erfolgreichen Reform wurde, verdankt man dem Umstande, daß in dem Sauerstoff der feste Mittelpunkt erkannt war, welcher der neuen Lehre den sicheren Halt gab.

Schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts war das antiphlogistische System zur allgemeinen Herrschaft gelangt. Zu derselben Zeit hatten einige Forscher sich mit der Aufgabe, die nähere Zusammensetzung Sauerstoff enthaltender Verbindungen festzustellen, erfolgreich beschäftigt; besonders war es Jeremias Benjamin Richter, der durch seine Untersuchungen über die Vereinigung von Säuren mit Basen zu Salzen die Lehre von den chemischen Proportionen begründete. Neben und nach ihm ermittelte der Franzose Proust die wechselnden Verbindungsverhältnisse zweier Elemente und erkannte die wichtige Tatsache der sprungweisen Änderung dieser Verhältnisse: eine Beobachtung, die zu den multiplen Proportionen Daltons geführt hat.

Aus diesen Arbeiten erwuchs die an des letzteren Namen geknüpfte Atomtheorie, die in ihrer weiteren Ausgestaltung allen Forschungen chemischer

und physikalisch-chemischer Richtungen als sichere Führerin gedient hat. Ihre Entwicklung soll in dem nächsten Abschnitte geschildert werden.

Die Atomtheorie hat sich dank der Mitarbeit der größten Meister aus schwachen Anfängen zu einem mächtigen Strome entwickelt, der unaufhörlich alle Gebiete befruchtet, die sich ihrem Einfluß unterwerfen lassen. Durch Zuflüsse aus anderen Reichen der Naturforschung, wie der Physik, Mineralogie, Kristallographie, der Biologie, verstärkt, spendet sie seit einem vollen Jahrhundert ohne Unterbrechung und in wachsendem Maße reichste Früchte. Besonders seit ihrer Erweiterung durch Aufnahme molekular-theoretischer Ideen, die schon bald nach ihrer Aufstellung sich bemerklich machten, ist die Atomtheorie erheblich ausgebaut und befestigt worden.

Mit dem Beginn des 19. Jahrhunderts also tritt die Chemie in das Zeitalter der Atomtheorie, die in ihrer unerschöpflichen Schaffenskraft sicherlich noch lange Zeit der Weiterentwicklung der chemischen Wissenschaft und verwandter Gebiete dienen, ja ihr wie bisher so auch weiterhin das eigenartige Gepräge erteilen wird.

ZWEITER ABSCHNITT.

DIE ENTWICKLUNG DER CHEMIE IM NEUNZEHNTEN JAHRHUNDERT DURCH BEGRÜNDUNG UND AUSBAU DER ATOMTHEORIE.

Von E. von Meyer.

Vorgeschichte der Atomtheorie. — Die chemische Atomtheorie, die seit hundert Jahren die ganze Chemie beherrscht und durchleuchtet, hat wie jede große, weite Gebiete umspannende Gedankenreihe eine lange Vorgeschichte gehabt. Aber erst die von John Dalton aufgestellte atomistische Lehre war einer solchen Ausgestaltung fähig, daß sie in weitestem Umfang bahnbrechend, grundlegend und aufbauend wirken konnte.

Schon in der altgriechischen Philosophie begegnet man der Vorstellung, daß die Stoffe aus feinsten, unteilbaren Partikeln, ἄτομοι bestehen. Während nach Leucipp um 500 v. Chr. diese Teilchen verschiedener Stoffe nach Form und Wesen als ungleich betrachtet wurden, nahmen Demokrit, Mitte des 5. Jahrhunderts v. Chr., und Epikur um 300 v. Chr. stofflich gleichartige Atome an, deren Form und Größe aber ungleich seien. Ihre Auffassung geht demnach von der Annahme einer Urmaterie aus.

Die aristotelische Lehre von den vier bzw. fünf sogenannten Elementen verdrängte in der Folgezeit die atomistische vollständig. Erst im 17. Jahrhundert wird letztere wieder lebendig; sie erfährt aber eine rein philosophische und zugleich sehr verschiedenartige Behandlung in den Köpfen hervorragender Männer, wie Descartes und Leibniz, verflüchtigt sich später auch zu dynamischen Anschauungen (Boscovich). Bei den Chemikern gewann die atomistische Lehre, trotz der bedeutsamen Anfänge eines Boyle, erst Bedeutung, als quantitative Untersuchungen, durch die man die wahre Zusammensetzung charakteristischer Verbindungen feststellte, ausgeführt und richtig gewertet wurden. Die den Boyleschen ähnlichen Anschauungen von Jungius, später von Lomonossow, blieben damals gänzlich unbeachtet. Ohne eine solche Erkenntnis der nach Art und Menge verschiedenen Teilchen, aus denen zusammengesetzte Stoffe bestehen, war ein weiteres Vordringen unmöglich. Die erste Vorbedingung für Begründung einer wirklichen Atomtheorie war also die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse. Daher ist auch der von Davy eine Zeitlang gestützte Anspruch des englischen Chemikers Higgins, als Begründer der chemischen Atomtheorie zu gelten, weil er in seiner 1789 erschienenen Schrift Äußerungen über die Verbindungsweise kleinster Teilchen nach verschiedenen Verhältnissen gemacht hatte, nicht als berechtigt anzusehen; denn seinen

Andeutungen lagen keine sicheren Versuche zugrunde, die zur Stütze solcher Meinungsäußerungen dienen konnten.

J. B. Richter.

Während Lavoisier und seine Mitarbeiter, obwohl sie chemische Vorgänge mit der Wage verfolgten, in dieser Richtung nicht viel erreicht haben, waren zwei Männer erfolgreich bemüht, grundlegende Forschungen für die kommende Atomlehre durchzuführen: Jeremias Benjamin Richter (1762—1807) und Joseph Proust (1755—1826). Der erstere hat, ohne vielleicht die Tragweite seiner Ergebnisse voll erkannt zu haben, die Lehre von den chemischen Proportionen begründet. Proust ist durch seine Arbeiten noch näher an den Punkt gelangt, von dem der geniale Begründer der Atomtheorie, Dalton, ausging, indem er das Bestehen sowohl konstanter wie sprungweise wechselnder Verbindungsverhältnisse nachweisen konnte. Wenn auch Dalton zu der Zeit, als er zur Konzeption seiner Atomlehre gelangte, diese Vorarbeiten zum Teil gar nicht oder nur unvollkommen kannte, so müssen sie doch hier kurz in ihren wichtigsten Ergebnissen dargelegt werden, weil sie auf die weitere Entwicklung der Atomtheorie erheblich eingewirkt haben.

Richter gab sich in seinen Mußestunden — er war Beamter, „Arkanist" der Berliner Porzellanmanufaktur — dem Studium der Zusammensetzung von Salzen aus Basen und Säuren hin. Die Frage nach dem Gewichtsverhältnis der beiden letzteren war schon mehrfach von Chemikern in Angriff genommen, etwa gleichzeitig von Wenzel in Freiberg, dem durch einen Irrtum von Berzelius das Verdienst, Entdecker der chemischen Proportionen zu sein, zugesprochen wurde, das Richter zu beanspruchen hatte. Bei seinen Arbeiten wurde letzterer zur Erkenntnis des wichtigen Neutralitätsgesetzes geführt. Er fand eine Gesetzmäßigkeit, die, aus seiner schwerfälligen, phlogistisch angehauchten Sprache in die heutige übertragen, so lautet: „Wird ein und dieselbe Menge einer Säure durch bestimmte, verschieden große Mengen zweier oder mehrerer Basen neutralisiert, sind also die letzteren — wie wir sagen — äquivalent, dann gehören zur Neutralisation der Basen die gleichen Quantitäten einer anderen Säure, und umgekehrt." — Aus seinen Angaben ist ganz bestimmt zu folgern, daß er die Mengen von Metalloxyden, die gleichviel Sauerstoff enthalten, als äquivalent, d. h. der gleichen Menge einer Säure zur Neutralisation bedürfend, ansah.

Wenn der große in Richters Entdeckung liegende Fortschritt nicht beachtet wurde und erst nach seinem Tode Anerkennung fand, trug er selbst die Schuld, da er es anderen überließ, die unklar formulierten Ergebnisse, die durch eigentümliche, von ihm angenommene Voraussetzungen dazu noch getrübt waren, aus seinen zahlreichen Abhandlungen herauszuschälen; so wurde die so wichtige Gesetzmäßigkeit, daß ganz bestimmte Mengen von Basen oder Säuren einander äquivalent sind, sich also nach diesen chemisch gleichwertigen Gewichtsmengen zu Salzen vereinigen, erst gewürdigt, nachdem der Chemiker Fischer diese Werte in Tafeln zusammengestellt hatte. Richters grundlegendes Neutralitätsgesetz, das sich später aus der Atomtheorie als eine notwendige Folge dieser ableitete, konnte noch einmal entdeckt werden, und zwar

von dem berühmten französischen Chemiker Gay-Lussac, ohne daß dieser von seinem schlichten Vorgänger eine Ahnung hatte. Richter hat seine Untersuchungen zuerst in seiner *Stöchiometrie* 1792—94 veröffentlicht; er prägte dieses seither in den chemischen Sprachschatz aufgenommene Wort und übersetzte es mit „Meßkunst chemischer Elemente" (griechische Ableitung aus στοιχεῖον und μετρεῖν).

Proust. Proust hatte mehr Glück als Richter, mit seinen Arbeiten, die, etwa gleichzeitig mit jenen ausgeführt, sich ebenfalls mit der Zusammensetzung von Salzen sowie von Oxyden und Sulfiden befaßten. Er fand schon dadurch große Beachtung und Anerkennung, daß er seinen berühmten Landsmann Berthollet, der zu jener Zeit in höchstem Ansehen stand, mit Erfolg bekämpfte. Proust vermochte nämlich durch genaue Analysen große Schwächen seines Gegners aufzudecken und Behauptungen, die dieser auf Grund seiner Beobachtungen aufgestellt hatte, als unrichtig zu erweisen. Dazu gehörte Berthollets Annahme, die Verbindungen gewisser Metalle, wie Eisen, Zinn, mit Sauerstoff, also ihre Oxyde, enthielten den letzteren in wechselnden, allmählich zunehmenden Mengen. Er nahm also eine sehr große Zahl von Oxyden dieser Metalle an. Proust deckte die Versuchsfehler Berthollets auf, indem er zeigte, daß dieser die Gemische von Oxyden, nicht die reinen Sauerstoffverbindungen analysiert habe. Proust gelang der sichere Nachweis, daß diese Metalle nur zwei Oxydationsstufen, ebenso nur zwei Schwefelverbindungen bilden. Er zeigte, daß das Verhältnis von Metall zu Sauerstoff oder Schwefel in diesen Stoffen von der einen zur anderen Art der Verbindungen sich sprungweise ändert. Wir wissen, daß in beiden Oxyden das Atomverhältnis des Zinns zum Sauerstoff 1 : 1 und 1 : 2 beträgt. Proust zog diese Folgerungen nicht, aber nahe genug war er der Erkenntnis von den sogenannten multiplen Proportionen, die, wie wir sehen werden, in der glücklichen Hand Daltons zur Grundlage der Atomtheorie wurden.

Daltons Atomtheorie. — Auf welchem Wege, ob auf dem des Versuchs oder durch rein gedankliche Tätigkeit zuerst Dalton zur Erfassung seiner Atomtheorie gekommen ist, darüber gehen die Meinungen seiner Biographen auseinander. Höchst wahrscheinlich hat er auf Grund des in so mancher Hinsicht gleichartigen Verhaltens verschiedener Gase deduktiv die Vorstellung sich zu eigen gemacht, jedes einzelne Element bestehe aus Atomen einer bestimmten Art, jeder Grundstoff habe also seine besondere Atomgattung; so viele Elemente, so viele verschiedene Atomarten seien anzunehmen, und jedes Atom habe sein bestimmtes, für dieselbe Atomgattung gleiches Gewicht.

Wird diese Auffassung zugegeben, dann ist die Tatsache der konstanten sowie der multiplen Proportionen, die sich zuerst aus den Versuchen von Richter und Proust ergaben, die notwendige Folge dieser atomistischen Hypothese. Auf diese baute Dalton seine Atomtheorie auf. Wie schon hervorgehoben wurde, waren ihm zu der Zeit, etwa i. J. 1802—1803, als er obige Gedanken erfaßte, die Arbeiten der genannten Vorgänger nicht oder sehr unvollkommen

bekannt. Eigene Versuche wichtigster Art bestätigten dem in stiller, selbständiger Arbeit, von anderen unbeeinflußt, Voranschreitenden die Richtigkeit seiner atomistischen Vorstellungsweise. Er entdeckte von neuem und in ausgeprägter Weise die von Proust an anderen Elementen erkannten sprungweisen Verbindungsverhältnisse und faßte die verschiedenen Tatsachen zusammen in dem *Gesetz der multiplen Proportionen.* So fand er für die beiden damals bekannten Kohlenwasserstoffe, die wir Methan und Äthylen nennen und durch die Formeln C_1H_4 und C_2H_4 kennzeichnen*, daß, auf die gleiche Menge Kohlenstoff beider Verbindungen berechnet, die Mengen des Wasserstoffs sich wie 2 : 1 verhalten. Ähnlich war es mit dem Mengenverhältnis der beiden Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff in der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd. Die Formeln, in denen O= Sauerstoff bedeutet, C_1O_2 und C_1O_1, lassen sofort erkennen, daß in ersterer Verbindung doppelt so viel Sauerstoff, auf die gleiche Menge Kohlenstoff berechnet, vorhanden ist, als in dem Kohlenoxyd. Auch bei der Analyse der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen fand Dalton ähnliche Regelmäßigkeiten. Daß sich die Verbindungsverhältnisse zweier Elemente durch einfache rationale Zahlen ausdrücken lassen, findet nach Dalton die naturgemäße Erklärung in der Annahme, daß sich die kleinsten Teilchen, also die Atome der Grundstoffe eben in diesen, durch den Versuch gefundenen, einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen.

Aus der gedanklichen und aus der durch Versuche gestützten Arbeit Daltons gingen folgende durch Klarheit und Einfachheit ausgezeichnete Sätze hervor als Kern seiner Atomtheorie:

1. Jedes Element besteht aus gleichartigen Atomen von bestimmtem Gewicht.

2. Die chemischen Verbindungen bilden sich durch Vereinigung der Atome verschiedener Elemente nach einfachsten Zahlenverhältnissen.

Die Veröffentlichung dieser wichtigen Lehrsätze fällt erst in das Jahr 1808, und zwar geschah sie in dem ersten Bande von Daltons Werke *New System of Chemical Philosophy* (der zweite Band erschien 1810, der dritte 1827). Allerdings waren von seinem Freund und Anhänger Thomas Thomson schon 1807 in dessen *System of Chemistry* die Grundzüge der atomistischen Lehre mitgeteilt und dadurch einem größeren Kreise von Forschern zugänglich gemacht worden.

Daltons Leben.

Ehe wir die Richtung kennzeichnen, die Dalton seiner Theorie gab, sei das Leben und das Wirken dieses genialen Mannes in kurzen Zügen geschildert. In ärmlichster Umgebung als Sohn eines Wollwebers in Eaglesfield 1766 geboren, war er früh darauf angewiesen, sich mühsam durch Privatstunden sein Brot zu verdienen, nachdem er unter größten Entbehrungen sich durch eigene Kraft Kenntnisse in der Mathematik und Physik angeeignet hatte. Obwohl er durch seine Untersuchungen über das Verhalten der Gase gegen Wärme und bei der

* Die Buchstaben C und H bedeuten die Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, O das Atom Sauerstoff; diese chemische Zeichensprache ist nach Art und Bedeutung weiter unten besprochen.

Absorption, sowie durch seine Entdeckung der Farbenblindheit (Daltonismus), Forschungen, die, an sich bedeutend, von seiner großen Beobachtungsgabe Zeugnis ablegen, gewiß eine glänzende Lebensstellung hätte erlangen können, blieb er ein schlichter Privatlehrer und suchte seine höchste Befriedigung in der Forschungstätigkeit. Er ist 1844 in Manchester gestorben.

Ausgestaltung der Atomtheorie.

Die Frucht seiner Spekulationen und Versuche, die Atomtheorie, suchte Dalton nach der theoretischen Seite, besonders auch nach der praktischen auszugestalten. Die von ihm geäußerte Vorstellungsweise, die Atome der Stoffe besäßen Kugelgestalt, die der Gase auch gleiche Größe und seien vor direkter Berührung durch eine Wärmesphäre voneinander getrennt, war von geringer Bedeutung und ohne weitgehenden Einfluß. Dagegen hat er durch seine für jene Zeit kühnen Versuche, aus den Gewichtsverhältnissen, in denen die Atome zu Verbindungen zusammentreten, die relativen Atomgewichte von Grundstoffen zu bestimmen, bahnbrechend gewirkt. Trotz der Unvollkommenheit der damals bekannten analytischen Methoden, trotz der einfachen Hilfsmittel, über die er verfügte, ist Dalton an diese Aufgabe mit einer staunenerregenden Zuversichtlichkeit herangetreten. Wollte er aus den Ergebnissen der Analysen von chemischen Verbindungen zweier Grundstoffe auf das Zahlenverhältnis der darin vereinten elementaren Atome schließen, so konnte dies nur geschehen, nachdem gewisse willkürliche Voraussetzungen gemacht waren, und diese waren einfachster Art. Er stellte für die aus zwei Elementen bestehenden Stoffe folgende Sätze auf:

„Wenn nur eine Verbindung von zwei Elementen A und B bekannt ist, so hat man anzunehmen, daß dieselbe aus einem Atom des einen und aus einem Atom des anderen besteht: A + B, ‚zweifache Verbindung der Atome zweiter Ordnung.'

Kennt man zwei Verbindungen, die aus 2 Elementen, etwa A und C zusammengesetzt sind, so kann deren Zusammensetzung durch die Symbole A + C und 2A + C ausgedrückt werden: ‚dreifache Verbindung der Atome dritter Ordnung'.

Hat man über die Zusammensetzung von drei Verbindungen zweier Grundstoffe A und D zu entscheiden, so spricht die Wahrscheinlichkeit für folgende Kombinationen: A + D, A + 2D und 2A + D."

Für die einfachen chemischen Verbindungen, die damals der analytischen Untersuchung zugänglich waren, konnten nun die obigen hypothetischen Voraussetzungen leicht zur Anwendung gebracht werden. Legte man die daraus abgeleitete atomistische Zusammensetzung zugrunde, so konnten die relativen Atomgewichte ohne weiteres durch den Versuch ermittelt werden. Vom Wasserstoff und Sauerstoff war z. B. damals nur eine Verbindung, das Wasser, bekannt; nach dem ersten Satze ist also darin ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden. Aus der Analyse des Wassers ergibt sich dann, wie viele Gewichtsteile Sauerstoff mit einem Gewichtsteil Wasserstoff vereint sind. Dalton wählte mit Recht das Gewicht des leichtesten Elementes, des Wasserstoffs, zur Einheit und fand für Sauerstoff die sehr ungenaue Zahl 7; er nannte dies

das relative Atomgewicht des Sauerstoffs. Wir wissen, daß diese Zahl rund 8 (genau 7,94) beträgt. Der gleiche Grundsatz führte Dalton zur Bestimmung des relativen Atomgewichtes für Stickstoff auf Grund der Analyse des Ammoniaks, der einzigen damals bekannten Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff, die also gleiche Atomzahlen der beiden Elemente enthalten sollte: er fand für Stickstoff, auf die Wasserstoffeinheit bezogen, 5; der richtige Wert ist 4,66. Die Oxyde des Kohlenstoffs, deren Zusammensetzung zugleich mit der anderer Verbindungen die multiplen Proportionen bestimmt erkennen ließ, gaben ein gutes Beispiel für seine zweite Voraussetzung. Bezeichnet man Kohlenstoff mit C, Sauerstoff mit A, so wäre die atomistische Zusammensetzung beider C + A und C + 2A. Durch Einsetzung des für Sauerstoff gefundenen Wertes 7 leitet Dalton als relatives Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 5,4 ab; der richtige Wert ist 6, das sogenannte Verbindungsgewicht gleich der Hälfte des jetzigen Atomgewichtes.

Wenn auch die Ergebnisse, zu denen er gelangte, infolge der mangelhaften analytischen Methoden sehr unvollkommen waren und zum Teil noch viel größere Abweichungen aufwiesen, als die in obigen Fällen angegebenen, so war doch der erste Anfang gemacht zur Lösung einer Aufgabe, die fortan bis in die Gegenwart die Köpfe hervorragendster Chemiker beschäftigt hat. Die Bemühungen, die relativen Atomgewichte der Elemente als Konstanten mit denkbar großer Genauigkeit festzustellen, die Kämpfe um die Grundsätze, nach denen hierbei verfahren werden muß, sowie um die Einheit, auf die man die übrigen Atomgewichte zu beziehen habe, bilden wichtige Teile der Geschichte unserer Atomtheorie.

Wie sich Dalton hierbei schon als Pfadfinder betätigte, so versuchte er auch zur leichteren Verständigung mit seinen Lesern und Hörern eine Zeichensprache einzuführen, aus der man unmittelbar die atomistische Zusammensetzung von Verbindungen erkennen sollte. Sie fand, als recht umständlich, wenig Beifall und wurde bald durch die so viel einfachere, von Berzelius vorgeschlagene, ersetzt. In der Sprache Daltons wurden kreisförmige Symbole für die Atome der Elemente gewählt, die, aneinandergelagert, die Zusammensetzung der Verbindungen versinnbildlichen sollten, z. B. ○ für Sauerstoff, ⊙ für Wasserstoff, ⊕ für Stickstoff. Das Wasser erhielt das Symbol ○⊙, Ammoniak ⊙⊕ usf.

Der wesentliche Fortschritt dieser Zeichensprache gegenüber früheren Versuchen bestand darin, daß jedes Symbol zugleich dem Gewichte der kleinsten Teilchen entsprechen sollte, also vergleichbare Größen darstellte. Denn die Symbole vergangener Zeiten brachten nur die stofflichen Verschiedenheiten zum Ausdruck und dienten lediglich zur Abkürzung der Worte, so die alchemistischen Zeichen der Metalle, die der aristotelischen Elemente (Dreiecke), die von Hassenfratz und Adet, Zeitgenossen von Lavoisier, gebrauchten, welche Symbole sich zwar durch Einfachheit, aber auch ebensogroße Willkür auszeichneten. Eine gewisse Lebensfähigkeit haben übrigens die graphischen Formeln Daltons doch betätigt, indem ihr Prinzip 50 Jahre später von Kekulé,

freilich in viel umfassenderer, der Natur der Elemente Rechnung tragender Weise zur Anwendung gelangte.

Welche Fülle fruchtbarster Keime schon in der ersten Anlage der Atomlehre steckte, das sollte die nächste Zeit an den Tag bringen. Die Entwicklung der Daltonschen Ideen gibt der Chemie in den folgenden Jahrzehnten das eigentümlichste, dauernde Gepräge. Für das Labyrinth der sich in fast beängstigender Weise häufenden chemischen Tatsachen wird der atomistische Grundgedanke zum Ariadnefaden. Von der Quelle aus, die Dalton erschloß, verfolgen wir nun das Anwachsen der nach und nach zum mächtigen Strome werdenden Atomtheorie.

Entwicklung der Atomtheorie in den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts. — Zuerst trat die neue Lehre in einen Zustand, den man als den ihrer Kinderjahre bezeichnen kann. Doch diese währten nicht lange, denn schon etwa ein Jahrzehnt nach ihrem Bekanntwerden stand sie schon in stattlicher Rüstung, gestützt durch eine Fülle sicherer Tatsachen, da. Grundlegende Arbeiten von Gay-Lussac und namentlich von Berzelius waren es, die solche schnelle und gesunde Entwicklung ermöglichten. Zunächst kamen einzelne Beobachtungen über multiple Proportionen zu den früheren und bestätigten somit die der atomistischen Hypothese zugrundeliegende Gesetzmäßigkeit. Zu nennen ist Thomsons Wahrnehmung, nach der in den sauren und neutralen Alkalisalzen der Oxalsäure die verschiedenen Mengen der Basen, auf ein und dasselbe Gewicht Oxalsäure berechnet, im einfachen Verhältnis 1 : 2 zueinander stehen. Das Gleiche wies Wollaston für die sauren und neutralen kohlensauren Salze nach.

Wenn auch somit schon eine Reihe bedeutsamer Tatsachen durch die Annahme von Atomen ungezwungen erklärt wurde, so hatte doch die Art der von Dalton versuchten Anwendung dieser Hypothese ihre großen Schwächen. Die Grundsätze, die er aufgestellt hatte, um die zunächst sich aufdrängende Frage nach der Zahl der elementaren Atome in ihren Verbindungen zu beantworten, waren Voraussetzungen, deren Richtigkeit durch nichts erwiesen war. Hier setzten mit Erfolg die Forschungen von Gay-Lussac und Berzelius ein, die zuerst einige sichere Anhaltspunkte für die Lösung dieser von Dalton ganz empirisch angefaßten Aufgabe fanden.

Die beiden genannten Forscher sind mit einem dritten, dem Engländer Humphrey Davy, in den nächsten Jahrzehnten die führenden Geister der Chemie gewesen. Fast gleichalterig, haben sie ihre Wissenschaft nach der theoretischen wie praktischen Seite hin mächtig gefördert. Bevor auf die weitere Entfaltung der Atomtheorie eingegangen wird, seien die Lebensverhältnisse und Leistungen dieses Dreigestirns in Kürze geschildert.

Gay-Lussac. J. L. Gay-Lussac, geb. 1778, gest. 1850, hat als Lehrer und Forscher eine Wirkung ausgeübt, die noch heute sich deutlich geltend macht. Durch seine Experimentaluntersuchungen, die nach Form und Inhalt zu den klassischen Werken der chemischen Literatur zählen, sind wichtigste Probleme angefaßt und zum Teil gelöst worden. Für die Ausbildung der Atomlehre ist von besonderer

Bedeutung seine Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten gewesen, die sich bei der Vereinigung von Gasen in den dabei zusammentretenden Volumen zeigten. Auch die für alle Gasmessungen wichtigen, niemals zu vernachlässigenden Beziehungen zwischen Volum und Temperatur wurden von ihm festgestellt. Seine rein chemischen Arbeiten über das Jod und das Cyan, ebenso die mit Thénard ausgeführten Untersuchungen über die Alkalimetalle trugen dazu bei, in tiefgründiger Weise Fragen, um deren Lösung heiß gestritten wurde, zu klären und zu erledigen. Auf einige Punkte, wie besonders seine Gasgesetze, muß später eingegangen werden. In der Ausbildung analytischer Methoden hat Gay-Lussac nach der theoretischen wie technischen Seite hin größte Erfolge gehabt. Er war zweifellos Jahrzehnte hindurch der bedeutendste Chemiker Frankreichs.

Davy. Das Gleiche kann man für eine kürzere Zeit und im Hinblick auf England von Humphrey Davy sagen, dessen Hauptschaffen in die ersten 15 Jahre des vorigen Jahrhunderts fällt. Im Jahre 1778 geboren, arbeitete er sich aus kleinen Verhältnissen, auf die eigene Kraft angewiesen, zu einer glänzenden Stellung empor. Seine schon frühzeitig geschwächte Gesundheit trieb ihn später aus der Heimat fort, um in Italien und der Schweiz Genesung zu suchen; er starb 1829 in Genf. Der Atomlehre seines Landsmannes Dalton gegenüber verhielt er sich zunächst sehr skeptisch. Er vermied es, von Atomgewichten zu sprechen, bezeichnete diese als „Proportionszahlen", wie er ja auch längere Zeit die Verdienste Daltons zugunsten Higgins' nicht anerkennen wollte (S. 26). Davy tritt uns in allen seinen Forschungen als Meister des Experimentes entgegen. Die größten Schwierigkeiten wußte er durch sein Geschick, seine Findigkeit, seine durchdringende Beobachtungsgabe zu überwinden. Um die Wende des Jahrhunderts noch mit Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den Organismus beschäftigt, beginnt er bald, seit 1801, seine berühmten Versuche über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen. Außer theoretischen Erkenntnissen, die er in seiner elektrochemischen Lehre zusammenfaßte, sind es wichtigste Ergebnisse, die er erzielte: die Entdeckung der Alkalimetalle und damit die Erkenntnis von der Zusammensetzung der Alkalien, die lange für unzerlegbar galten. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen stehen die über das Chlor, das von ihm zuerst als Element erkannt wird. Die wichtigste Folge dieses Befundes war, nach langen Kämpfen, die Aufgabe der Lavoisierschen Lehrmeinung, alle Säuren enthielten Sauerstoff. Die lange bekannte Salzsäure wurde als sauerstoffrei, als aus Chlor und Wasserstoff bestehend, festgestellt. Davy hat sich hier als energischer, kein Hindernis scheuender Umgestalter alter Anschauungen betätigt. Bereicherte er durch diese und andere Forschungen seine Wissenschaft, so nützte er auch der arbeitenden Menschheit durch die von ihm erdachte Sicherheitslampe, die seither in einfachster Weise die Verhütung von Explosionen, besonders in Steinkohlengruben, ermöglicht hat; das gleiche Prinzip ist später mit Erfolg angewandt worden, um überhaupt gewaltsame Verbrennung von entzündlichen Stoffen zu vermeiden.

Den zwei bedeutenden Männern, deren Leistungen oben dargelegt sind, gesellt sich der ihnen fast gleichaltrige J. J. Berzelius hinzu, dessen Einfluß auf die Gestaltung des chemischen Lehrgebäudes noch weit tiefer geht, als dies bei jenen beiden der Fall war. Seine Lebensaufgabe bestand in der Festigung und Weiterentwicklung der Atomtheorie. Alle seine Arbeiten, die sich auf die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaften erstrecken und diese befruchtet haben, stehen mit der atomistischen Lehre in enger Fühlung.

Berzelius Leben und Wirken.

Gleich Dalton und anderen, die sich aus kleinen Verhältnissen zu ragender Höhe emporarbeiteten, hatte Berzelius, geboren 1779 in dem kleinen schwedischen Orte Wäfversunda, frühzeitig verwaist, mit den Kümmernissen und Nöten des Lebens lange zu kämpfen, bis er eine Stellung errang, die ihm ungestörtes chemisches Arbeiten ermöglichte. Seine selbstbiographischen Aufzeichnungen sowie die treffliche Schrift Söderbaums (bei J. A. Barth, Leipzig 1899 und 1903) geben darüber Aufschluß und können die Bewunderung, die uns dieser Meister durch seine Leistungen einflößt, nur noch verstärken. Man kann sagen, daß Berzelius etwa seit 1807, besonders angeregt durch die stöchiometrischen Arbeiten Richters sowie die von Bergman und Wenzel, sich seiner Lebensaufgabe zuwandte, die er darin erblickte, die Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das sorgsamste festzustellen. Zu dieser Zeit war ihm die Atomlehre Daltons noch nicht bekannt.

Die analytische Chemie befand sich in einem sehr mangelhaften Zustande, da es an sicheren Wegen, die einzelnen Bestandteile von zusammengesetzten Stoffen genau zu bestimmen, fehlte; und solche Wege schuf er in Menge. Sie wurden die unentbehrlichen Mittel zur Erreichung seines Hauptzieles; denn nach dem baldigen Bekanntwerden der multiplen Proportionen und ihrer Deutung durch die atomistische Hypothese war Berzelius von dem einen Gedanken beseelt, der alle seine Forschungen durchsetzte: mit der Atomtheorie den gesamten Inhalt der Chemie in Einklang zu bringen. Schon i. J. 1812 vermochte er für zahlreiche, besonders wichtige Mineralien die ihnen zukommende atomistische Zusammensetzung zu erweisen und den Grund zu einem rein chemischen Mineralsystem zu legen: ein außerordentlicher Fortschritt gegenüber dem früheren Empirismus.

Ebenso war er erfolgreich bemüht, zu zeigen, daß die damals leicht zugänglichen organischen Verbindungen sich unter das Gesetz der multiplen Proportionen bringen lassen. Hier verrät Berzelius einen wahrhaft seherischen Blick zu einer Zeit, in der die meisten Chemiker noch dem Glauben hingegeben waren, die organischen Stoffe folgten anderen Gesetzen, als die unorganischen. Als eine unerforschliche Kraft, eine *vis occulta*, die ihr Zustandekommen ermöglicht, wurde die Lebenskraft angenommen. Schon 1814 konnte Berzelius für einige organische Säuren und ihre Salze bestimmt nachweisen, daß atomistische Beziehungen zwischen ihren Bestandteilen walten. Also auch hier eröffnete sich die Anwendung der Atomlehre auf ein wichtiges, bisher theoretisch unzugängliches Gebiet.

Bei allen seinen Experimentaluntersuchungen leitete ihn der Grundgedanke, die gewonnenen Ergebnisse dem Lehrgebäude der Atomtheorie einzuordnen. Auf welchem Gebiete er schafft, überall bringt er reiche Früchte hervor: in der unorganischen Chemie besonders durch seine Arbeiten über Selen, Fluor und Sulfosalze, in der organischen durch Entdeckung der Traubensäure, die er als gleich zusammengesetzt mit der Weinsäure erkannte. Die wenigen bis dahin bekannten Tatsachen, daß es organische Verbindungen gibt, die bei ungleichen Eigenschaften doch dieselbe atomistische Zusammensetzung haben, faßt er geschickt in der Bezeichnung „Isomerie" (ἰσομερής = aus gleichen Teilen bestehend) zusammen und sieht schon voraus, daß „die Stellung der Atome in isomeren Stoffen verschieden sein müsse". Berzelius suchte sich auch Rechenschaft zu geben über die Kräfte, die den Zusammenhalt der Bestandteile in chemischen Verbindungen bewirken, also über die Frage der Verwandtschaft. Seine elektrochemische Theorie, die zu ihrer Lösung dienen sollte, wird im Anschluß an seine die Atomlehre fördernden Untersuchungen noch näher zu besprechen sein.

Um das Bild des großen Mannes zu vollenden, muß seine Lehrtätigkeit und sein literarisches Wirken gewürdigt werden. Trotz der kümmerlichst ausgestatteten kleinen Arbeitsstätte, in der er seine großartigen Untersuchungen ausführte, wußte der Meister Schüler an sich zu fesseln, die, zu Forschern herangereift, ihrem Lehrer größte Ehre machten. Besonders in dem dritten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts gehörten zu ihnen von Deutschen Friedrich Wöhler, E. Mitscherlich, G. und H. Rose, G. Magnus. Der von seinem Lehrbuch der Chemie (das vor seinem Tode in 5. Auflage erschien) ausgehende Einfluß war noch viel weitreichender als der persönliche, und fast noch tiefer wirkten auf die weitesten naturwissenschaftlichen Kreise seine jährlichen Berichte über die Fortschritte der Physik und Chemie, in denen er, ein Meister scharfsinniger Kritik und zusammenfassenden Überblickes, die wichtigsten Forschungsergebnisse besprach.

Ausgestaltung der Atomtheorie durch Berzelius. — Hier gilt es in kurzen Zügen zu schildern, wie Berzelius mit Meisterhand die in ihren ersten Anfängen stehende Atomlehre gestaltete und durch grundlegende Bestimmungen der relativen Atomgewichte von Elementen ihr einen festen Halt gab, so daß sie den bevorstehenden Stürmen der folgenden Jahrzehnte Trotz bieten konnte. Die Ermittelung der sogen. Daltonschen Atomgewichte (Seite 30) konnte auf die Dauer niemanden, am wenigsten Berzelius befriedigen, weil die Grundsätze für ihre Bestimmung sowie die Methoden dieser selbst einer sicheren Unterlage entbehrten. Wollte er hier Sicherheit schaffen, so mußte in erster Linie die analytische Chemie ausgebildet werden, und dazu schuf er neue Wege zur Feststellung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Nach zehnjähriger Arbeit hatte er die Genugtuung, eine Tabelle von Atomgewichten aufzustellen, die aus Analysen von etwa 2000 einfachen und zusammengesetzten Körpern abgeleitet waren.

Die größte Schwierigkeit bestand zunächst darin, feste Anhaltspunkte zu gewinnen, um aus analytischen Befunden die richtigen Werte der relativen

Atomgewichte zu berechnen. Berzelius hat zu einer Zeit, wo infolge des Mangels an solchen Anhaltspunkten die Chemiker zu naturphilosophisch haltlosen Spekulationen geneigt waren, als wahrer Naturforscher es verstanden, das Problem der Atomgewichtsbestimmung zielbewußt seiner exakten Lösung näher zu bringen. Durch die Festigkeit, mit der er gegenüber verlockenden Hypothesen, wie der von Prout 1815, nach welcher die Atomgewichte der Elemente Vielfache von dem des Wasserstoffs, der vermeintlichen Urmaterie, seien, stets nur den Versuch für maßgebend ansah, hat er die gesunde Entwicklung der Atomlehre in wissenschaftlicher Richtung erst ermöglicht.

Volumgesetz. Um die relativen Atomgewichte zu bestimmen, mußte man die Zahlen der in den Verbindungen enthaltenen Atome der verschiedenen Elemente kennen. Er ging nun von den Verbindungen des Sauerstoffes aus. Dieses Element, ohne das kein organisches Leben denkbar ist, bezeichnete er wiederholt als den Mittelpunkt, um den sich die ganze Chemie dreht. Gerade dieser Grundstoff vermag sich auch mit fast allen Elementen chemisch zu vereinigen. Mit feinem Gefühl ließ er sich von bestimmten Regelmäßigkeiten leiten, um auf die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen zu schließen. Das Wasser z. B. sollte nach Dalton aus je 1 Atom Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Nun war seit Gay-Lussacs schöner Entdeckung des sogen. Volumgesetzes bekannt, daß sich genau 2 Raumteile Wasserstoff mit 1 Raumteil Sauerstoff zu Wasser verbinden. Für Ammoniak nahm Dalton, wie wir sahen, die einfachste Zusammensetzung aus je 1 Atom Wasserstoff und Stickstoff an, während der Versuch gezeigt hatte, daß dieses Gas sich spalten läßt in ein Gemisch von genau 3 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Stickstoff. Die Bildung des Salzsäuregases dagegen aus Wasserstoff und Chlor zeigte, daß sich je 1 Volum dieses zu 2 Volumen Chlorwasserstoff vereinigten. Was war natürlicher als die Annahme, daß in letzterem die gleiche Zahl Atome der Komponenten enthalten sei? Berzelius erkannte alsbald die Bedeutung dieser Raumverhältnisse für die atomistische Auffassung und setzte in seiner „Volumtheorie" Atomzahl und Zahl der Raumteile gleich. Für ihn war also naturgemäß Wasser die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, Ammoniak von 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff usw.

Avogadros Satz. Inzwischen hatte der italienische Physiker Amadeo Avogadro (1776—1856) im Jahre 1811 in dem viel gelesenen *Journal de Physique* eine Abhandlung veröffentlicht, in der die von Gay-Lussac beobachteten Volumregelmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen, sowie deren gleiches Verhalten bei Druck- und Temperaturänderungen zusammenfassend behandelt und befriedigend erklärt wurden. Avogadro leitet aus diesen bekannten Tatsachen den wichtigen Satz ab, daß die Dichten oder spezifischen Gewichte* zweier unter gleichen Bedingungen im Gaszustande befindlicher Stoffe sich zueinander

* Die Dichten von Gasen oder Dämpfen werden durch das Verhältnis der Gewichte von gleichen Volumen dieser Gase zu dem Gewicht des gleichen Volums Luft ausgedrückt.

verhalten wie die Gewichte ihrer kleinsten selbständigen Teilchen, unserer *Moleküle*. Bezeichnen wir mit d und d′ die ermittelten Gasdichten der zwei Stoffe, mit m und m′ die relativen Gewichte der Moleküle, so besteht nach Avogadro die einfache Gleichung: $d : d' = m : m'$. Als natürliche Folge dieser Proportionalität ergab sich für Avogadro daraus der theoretisch wichtige Satz, daß in gleichen Gasmengen der verschiedenen Stoffe bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Zahl kleinster Teilchen (Moleküle) enthalten sein müsse.

Höchst merkwürdig ist die Tatsache, daß gerade die Forscher, die sich mit der Bestimmung der Atomgewichte beschäftigten, die große Bedeutung dieser Sätze nicht erkannt haben. Selbst Berzelius hat den springenden Punkt der Ausführungen des italienischen Physikers nicht erfaßt, daher auch nicht verwertet. Die Folge dieser allseitigen Nichtbeachtung war, daß spätere Forscher, an ihrer Spitze Dumas, von der so wertvollen Stütze, die Avogadros Satz ihnen bot, keinen Gebrauch machten, und daher die größte Verwirrung in der Atomlehre anrichteten. Denn die von Avogadro aus den Volumenverhältnissen bei Gasreaktionen abgeleitete wichtige Folgerung, daß die kleinsten selbständigen Teilchen der gasigen Elemente, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, aus mindestens 2 Atomen zusammengesetzt sind, wurde von keinem der maßgebenden Forscher angenommen. Um zu verstehen, wie Avogadro zu dieser grundlegenden Annahme gelangt ist, seien folgende Tatsachen in Erinnerung gebracht: 1 Volum Wasserstoff (H) und 1 Volum Chlor (Cl) liefern 2 Volume Chlorwasserstoff, ähnlich je 1 Volum Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) 2 Volume Stickoxyd. Wenn nun das Molekül eines Stoffes, sei er ein Element oder zusammengesetzt, das kleinste selbständige Teilchen, das für sich besteht, ist, wenn ferner nach Avogadro die Moleküle der Gase gleiche Größe haben, so muß nach obigen Verbindungsverhältnissen in einem Volum Chlorwasserstoff = 1 Mol. $\frac{1}{2}$ Molekül Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Molekül Chlor, ebenso in 1 Molekül Stickoxyd je $\frac{1}{2}$ Molekül Stickstoff und Sauerstoff enthalten sein. Da die Hälfte eines Moleküls für sich nicht besteht, so folgern wir mit Avogadro, daß die Moleküle der obigen 4 Elemente aus 2 elementaren Atomen zusammengesetzt sind, also: H_2, Cl_2, N_2, O_2. Mit Hilfe dieser wichtigen aus den Tatsachen abgeleiteten Voraussetzung wären alle Irrungen und Mißverständnisse, insbesondere die bedauerlichen Schwankungen, denen das mühsam errungene Atomgewichtsystem unterlag, vermieden worden. Wir werden bei dem von Dumas unternommenen Angriff gegen letzteres auf diese Verhältnisse zurückkommen. Hier sei nur bemerkt, daß Avogadros Satz in seiner vollen Bedeutung erst 4—5 Jahrzehnte nach seiner Veröffentlichung erkannt und gewürdigt worden ist.

Wir wenden uns wieder zu der Erörterung der Anhaltspunkte, die Berzelius zur Feststellung der Zahl von in chemischen Verbindungen enthaltenen Atomen benutzte. Außer den aus Volumenverhältnissen abgeleiteten Regeln diente ihm zur Erreichung dieses Zweckes die Zusammensetzung von Verbindungen solcher Elemente, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen. Er gelangte so zu richtigen Ergebnissen für eine ganze Reihe von Oxyden. In das

Satz von Dulong-Petit.

Jahr 1819 fallen noch zwei wichtige Entdeckungen, die er zur weiteren Sicherung seines Atomgewichtsystems ausnutzte. Die eine, von Dulong und Petit gemachte, stellte nahe Beziehungen zwischen den kleinsten Teilchen (Atomen) metallischer Elemente und deren spezifischer Wärme fest, derart, daß die Atomgewichte der Metalle sich der letzteren umgekehrt proportional verhalten sollten. Man hatte also, wenn man die Atomgewichte von zwei Metallen mit Me und Me′ bezeichnete, die zugehörigen spezifischen Wärmen mit W und W′, die Gleichung Me : Me′ = W′ : W. Aus der umgeformten Gleichung: Me.W = Me′.W′ ergab sich, daß die Produkte aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme von Elementen, die „Atomwärmen", gleich groß seien. Galt diese Regelmäßigkeit selbst nur innerhalb gewisser Grenzen, so war doch klar, daß man aus den spezifischen Wärmen erkennen konnte, ob die bisher angenommenen Atomgewichte der betreffenden Metalle in richtigem Verhältnis zueinander standen. Berzelius konnte auf Grund solcher Versuchsergebnisse in der Tat die Halbierung von Werten vornehmen, die er irrtümlicherweise früher doppelt so hoch angenommen hatte.

Isomorphismus.

Die andere wichtige Entdeckung, die ebenfalls eine bestimmtere Ermittelung der relativen Atomgewichte ermöglichte und von Berzelius zu diesem Zweck ausgenutzt wurde, war die des Isomorphismus von E. Mitscherlich. Diese Beobachtung zahlreicher Fälle von gleicher Krystallgestalt bei gleichartiger chemischer Zusammensetzung, z. B. bei phosphorsauren und arsensauren Salzen, bei den Oxyden des Magnesiums und des Zinks, den Salzen des Eisens, Chroms, Aluminiums, führte zu dem Satze, daß die gleiche Krystallgestalt auf einen gleichartigen chemischen, d. h. atomistischen Bau schließen lasse. War von einer Verbindung solcher Gruppen die atomistische Zusammensetzung bekannt, so folgerte man die analoge bei den isomorphen Stoffen.

Formelsprache.

Zeichensprache von Berzelius. — Zum besseren Verständnis des von Berzelius aufgestellten Atomgewichtsystems wollen wir seine Zeichensprache kennen lernen und uns anzueignen versuchen, die, durch Einfachheit ausgezeichnet, sich überall eingebürgert hat. Was wir vorher bei der Frage nach der Atomzahl der Elemente in einzelnen Verbindungen durch längere Sätze erläutern mußten, kann mittels seiner Formelsprache mit wenigen Buchstaben deutlich ausgedrückt werden. Der Versuch Daltons (Seite 31), durch Zeichen ein Bild der Zusammensetzung von chemischen Verbindungen zu geben, hatte keinen bleibenden Erfolg, weil die von ihm gewählten Symbole zu schwerfällig waren, auch seine Annahmen über die Zusammensetzung selbst einfachster Stoffe sich als willkürlich und meist unrichtig erwiesen. Berzelius trat an seine Aufgabe besser gerüstet heran, da er, wie wir sahen, Mittel und Wege gefunden hatte, die nach Zahl der Atome bestimmte Zusammensetzung von Verbindungen sicherer als sein Vorgänger zu ermitteln. Er faßte den guten Gedanken und führte ihn aus, die Elemente durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen, seltener griechischen Namen zu bezeichnen. Kam ein oder der andere Buchstabe mehrfach vor, so wurde ein zweiter charakteristischer Buchstabe angefügt. So bedeutet das Zeichen H Wasserstoff (Hydrogenium), O Sauerstoff (Oxygenium), N Stickstoff

(Nitrogenium), C Kohlenstoff (Carbo), S Schwefel (Sulfur), P Phosphor, Hg Quecksilber (Hydrargyrum), Cl Chlor, As Arsen, Sb Antimon (Stibium,) K Kalium, Ca Calcium, Cu Kupfer, Pb Blei, Ag Silber u. a. m. Aber nicht nur die Stoffe als solche werden durch diese Zeichensprache kenntlich gemacht, die Symbole bedeuten zugleich ganz bestimmte Mengen der Elemente, und zwar die auf eine feststehende Einheit bezogenen relativen Atomgewichte. Als solche Einheit wählte Berzelius zunächst den Sauerstoff — er nahm dafür als Grundzahl 100 an —, und zwar deshalb, weil die meisten Atomgewichte anderer Grundstoffe aus ihren Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden. Auch die Daltonsche Einheit, H = 1, fand lange Zeit hindurch Anklang, während man in neuerer Zeit übereingekommen ist, von O = 16 als Grundlage auszugehen, um auf diese Zahl die übrigen Atomgewichte zu beziehen; es geschah dies aus dem gleichen Grunde, der Berzelius veranlaßt hatte, die Sauerstoffeinheit zu wählen.

Die Zusammensetzung der durch Vereinigung verschiedener Grundstoffe entstehenden Verbindungen wird von Berzelius in denkbar einfachster Weise dadurch gekennzeichnet, daß die Atomzeichen nebeneinander gestellt werden, und zwar ohne Beifügung einer Zahl, wenn nur 1 Atom des Elementes darin enthalten ist, mit einer Zahl, wenn die Atomzahl des betreffenden Grundstoffes anzugeben ist*. Diese Formelsprache war auch in verwickelten Fällen so einfach, daß sie bald von allen Kulturvölkern angenommen wurde, und sie ist die alleinherrschende geblieben.

Einige Beispiele mögen zu ihrer Erläuterung dienen, zugleich werden sie weiterhin das Verständnis schwierigerer Fragen der theoretischen Chemie, die nicht ganz umgangen werden können, ermöglichen. Will man auch für die Geschichte dieser Wissenschaft ein Ei des Kolumbus haben, so ist als solches die Formelsprache von Berzelius zu bezeichnen. Das Formelbild HCl sagt ohne weiteres aus, daß das kleinste Teilchen dieser Verbindung aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor besteht (relatives Gewicht 1 + 35,4). Das Zeichen für Wasser, H_2O, zeigt sofort die Zusammensetzung aus 2 Atomen H und 1 Atom O an, analog das für Ammoniak NH_3, für die Methan genannte Verbindung CH_4. Diese Symbole geben sofort die atomistische Zusammensetzung ihrer denkbar kleinsten Teilchen an, die später als Moleküle bezeichnet wurden.

Vorzüglich bewährt sich die Formulierung in Fällen, bei denen ein Element mit einem anderen nach verschiedenen Verhältnissen zusammentritt: Vom Schwefel waren damals zwei Oxydationsstufen bekannt: SO_2 und SO_3, vom Stickstoff kannte man deren fünf: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5. Auch die Verbindungen von gewissen Metallen mit Sauerstoff und Schwefel enthüllen

* Es sei noch erwähnt, daß Berzelius zuerst eine noch kürzere Bezeichnungsweise für die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vorschlug, die darin bestand, daß die Zahl der Sauerstoffatome durch Punkte, die der Schwefelatome durch Kommata angegeben wurde, z. B. $Pb^{\cdot\cdot}$ für $Pb\,O_2$, Fe'' für $Fe\,S_2$, $Ca{\cdot}S^{\cdot\cdot\cdot}$ für $CaO.SO_3$. Die Mineralogen haben sich vorübergehend dieser Kürzungen bedient, die Chemiker aber fast nur die ausgeschriebenen Formelbilder benutzt.

sofort diese „multiplen Proportionen" durch die wenig Raum beanspruchenden Formelbilder, z. B. FeO, Fe_2O_3, BaO, BaO_2 u. a. m.

Sogar auf die in jener Zeit noch wenig bekannten organisch-chemischen Verbindungen einfacher Zusammensetzung wußte Berzelius seine Formelsprache anzuwenden. Es war freilich nur ein Anfang, der sich aber später lebenskräftig erweisen sollte. Für die seit alten Zeiten bekannte Essigsäure z. B. fand er aus der Analyse ihrer Salze die Formel $C_2H_4O_2$, die aussagte, daß in ihrem Molekül 2 Atome C, 4 Atome H, 2 Atome O enthalten sind. Andere organische Verbindungen ließen sich, sobald nur ihre Zusammensetzung durch die Analyse ermittelt war, leicht durch Formeln ausdrücken, z. B. Alkohol C_2H_6O, Aldehyd C_2H_4O, Äther $C_4H_{10}O$, Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, Benzoesäure $C_7H_6O_2$. Gerade der Entwicklung der organischen Chemie hat diese Formelsprache, je mehr man die näheren Bestandteile der diesem Gebiete zugehörenden Tausende von Verbindungen erkannte, unermeßlichen Nutzen gebracht (siehe Abschnitt: Organische Chemie). Damals umfaßte die Kenntnis dieser Kohlenstoffverbindungen nur einige wenige; man kannte auch nur deren empirische Zusammensetzung, ohne Einblick in ihre nähere chemische Konstitution gewonnen zu haben.

Die Formelsprache von Berzelius war aber nicht nur wichtig für die kurze Bezeichnung der einzelnen chemischen Verbindungen, deren relative Atom- oder richtiger Molekulargewichte zugleich dadurch angegeben wurden, wie aus obigen Beispielen erhellt, sie diente auch zur Zusammenfassung mehrerer Formeln zu Gleichungen und somit zur zahlenmäßigen Versinnlichung von chemischen Umsetzungen. Zunächst waren es die einfachsten Vorgänge, die man in kurzer Weise dadurch wiedergab und die sich zwischen verschiedenen anorganischen Stoffen abspielten und zu anders gearteten Produkten führten. Die altbekannte Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen zu Einfachschwefeleisen fand ihren Ausdruck in der Gleichung: $Fe + S = FeS$. Aus ihr ergab sich, durch Einsetzen der Atomgewichte, daß 56 Gew.-Tle. Fe mit 32 Gew.-Tln. S 88 Gew.-Tle. FeS, Schwefeleisen, liefern mußten. Ferner wurden die lange beobachteten „doppelten Umsetzungen" leicht versinnlicht, wie die von Chlornatrium und salpetersaurem Silber:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3,$$

oder die Fällung von Schwefelkupfer aus Kupfervitriol durch Schwefelwasserstoffgas:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Auch verwickelte Vorgänge der organischen Chemie wurden frühzeitig in solche chemische Gleichungen gebracht, z. B. der Zerfall des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol bei der Gärung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + C_2H_6O.$$

Die neue chemische Sprache wurde bald als unentbehrlich erkannt und bildete sich stetig zu einem überaus leistungsfähigen Hilfsmittel der Forschung

aus, das allmählich ermöglichte, mit wenigen Zeichen Feinheiten der näheren Zusammensetzung von Verbindungen erkennen zu lassen. Liebig sagt einmal von der chemischen Zeichensprache mit Recht: „Die Formeln sind Mittel zum Verständnis, sie sind Buchstaben einer Sprache, und es ist vollkommen gewiß, daß diese Sprache für uns einen um so höheren Wert besitzt, je mehr Vorstellungen und Begriffe wir in ihre Zeichen hineinzulegen wissen."

Relative Atomgewichte von Berzelius. — Ausgerüstet mit dem Hilfsmittel der chemischen Zeichensprache, können wir uns ohne Schwierigkeit klar machen, wie Berzelius aus der durch seine Analysen ermittelten prozentischen Zusammensetzung chemischer Verbindungen die so wichtigen Konstanten der Chemie, die relativen Atomgewichte verschiedener Elemente, zu bestimmen vermocht hat. Als Einheit, auf die diese Werte bezogen werden, wählte er, wie schon erwähnt, aus guten Gründen den Sauerstoff, dessen Atomgewicht seit neuerer Zeit ebenfalls als Einheit dient und den Wert 16 erhalten hat, auf den die Atomgewichte der übrigen Elemente zu beziehen sind. Aus den sorgsamsten Analysen des Wassers, dem Berzelius, wie oben besprochen, die Formel H_2O erteilte, hatte sich damals ergeben, daß in 100 Tl. Wasser 11,11 Tle. Wasserstoff und 88,89 Tle. Sauerstoff enthalten sind. Die beiden Elemente stehen also zueinander genau im Verhältnis 1 : 8. Setzen wir statt 8 den doppelten Wert, 16, als Atomgewicht des Sauerstoffs ein, so erhalten wir für 2 Atome Wasserstoff den Wert 2, also für das Atomgewicht H = 1. Neueste, mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen haben für H den Wert 1,008 ergeben. Berzelius hat, die Bedeutung des Sauerstoffs stets erkennend, eine große Zahl seiner Verbindungen, die Oxyde, Säuren, Salze, analysiert und die Atomgewichte der mit Sauerstoff verbundenen Elemente dadurch berechnet, daß er den Einheitswert für Sauerstoff, in unserem Falle 16, sovielmal einsetzte, als Atome dieses Grundstoffes nach der angenommenen Formel vorhanden waren. Einige Beispiele dienen zur Erläuterung: Für die beiden Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff waren die Formeln CO (Kohlenoxyd) und CO_2 (Kohlensäure) anzunehmen; ihre prozentische Zusammensetzung war wie folgt ermittelt:

Atomgewichtsbestimmungen.

Kohlenoxyd enthielt 43,4% C und 56,6% O,
Kohlensäure „ 27,6% C und 72,4% O.

Setzt man statt 56,6 O des CO den Wert eines Atoms O = 16, so berechnet sich das Atomgewicht C = 12,2 aus der Verhältnisgleichung 56,6 : 43,4 wie 16 : x. Die gleiche Zahl findet man durch Einsetzen des Wertes 32 für 2 Atome Sauerstoff aus der Zusammensetzung der Kohlensäure. Der jetzt endgültig ermittelte Wert für C ist 12,0.

Ebenso ließen die in großer Zahl bekannten Metalloxyde, wenn ihre atomistische Zusammensetzung durch genügende Analogieschlüsse gesichert war, durch ihre Analyse die Bestimmung der Atomgewichte für die betreffenden Metalle zu, indem man einfach das der Formel entsprechende Atomgewicht des Sauerstoffs einsetzte. Das Zinn Sn z. B. bildet 2 Oxyde, denen Berzelius die Formeln SnO und SnO_2 gab. Durch die gleiche einfache Rechnung wie in

obigem Falle ergab sich für 1 Atom Sn der Wert 119. Nach diesen Grundsätzen ließen sich weiterhin die Atomgewichte anderer Elemente aus ihren Verbindungen mit Metall oder mit Wasserstoff berechnen, indem die Atomgewichte der letzteren, soweit sie aus ihren Sauerstoffverbindungen bestimmt waren, in gleicher Weise zur Berechnung benutzt wurden, wie oben der Sauerstoff. Aus der prozentischen Zusammensetzung der Salzsäure, deren Formel HCl der Entstehung aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Chlor entsprach, ergab sich, wenn für 1 Atom H die Zahl 1 eingesetzt wurde, für Chlor das Atomgewicht 35,5 (in 100 Tln. HCl wurden gefunden: 97,24 Tle. Cl und 2,76 Tle. H). Fast die gleiche Zahl wurde aus der Analyse verschiedener Metallchloride abgeleitet, nachdem man zuvor die Atomgewichte der mit Chlor verbundenen Metalle aus ihren Oxyden bestimmt hatte. Endlich sei noch die Ermittelung des Atomgewichtes von Stickstoff herangezogen; seine Wasserstoffverbindung des Ammoniak erhielt aus guten Gründen die Atomformel NH_3 (s. Seite 36). Die prozentische Zusammensetzung N = 82,35% Wasserstoff = 17,65 ergab durch Einsetzen des Wertes von 3 Atomen H = 3 nach der Gleichung 82,35 : 17,65 = x : 3 das Atomgewicht für Stickstoff = 14,00.

Atomgewichtstabelle.

In solcher Weise vermochte Berzelius schon im Jahre 1826 eine Atomgewichtstabelle aufzustellen, die eine große Zahl von Elementen umfaßte. Die Genauigkeit seiner Bestimmungen löst unsere Bewunderung aus, ebenso das Feingefühl, mit dem er in vielen Fällen zwischen multiplen Werten zu unterscheiden verstand. Die folgende Tabelle enthält einige der wichtigsten von ihm ermittelten Werte, auf Sauerstoff = 16 bezogen; die jetzt festgestellten Zahlen sind gegenübergestellt.

	Atomgewichte von Berzelius:	Neueste Bestimmungen:
O	16	16
H	1	1,008
N	14,15	14,00
Cl	35,47	35,46
S	32,2	32,07
P	31,4	31,0
As	75,3	75,0
Pb	207,4	207,1
Cu	63,4	63,57

Die von Berzelius erzielten außerordentlich großen Fortschritte auf diesem Gebiete fanden in jener Zeit nicht überall die verdiente Anerkennung. Die von mancher Seite geübte ungünstige Kritik war nur zum geringen Teile berechtigt, meist sogar ganz unbegründet; sie erschütterte aber trotzdem das Vertrauen in die von Berzelius gefundenen Werte und hatte die schlimme Folge, daß das wohlgeordnete System der Atomgewichte zeitweilig in starkes Schwanken geriet. Die Schicksale, die seine Atomgewichte bis zu ihrer erneuten Festigung, etwa im Jahre 1860, durchzumachen hatten, sollen in dem nächsten Abschnitte geschildert werden.

Schwankungen der Atomgewichtswerte in den nächsten drei Jahrzehnten. Schon im Jahre 1827 wurde von einem jungen französischen Chemiker, J. B. Dumas, ein ebenso ungeschickter wie mangelhaft begründeter Vorstoß gegen das von Berzelius mühsam aufgerichtete System seiner Atomgewichte gemacht. So verdienstvoll die von Dumas ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Dampfdichten (vgl. S. 36) hochsiedender Stoffe war, so irrig waren die Schlüsse, die er aus seinen Untersuchungen zog. Es war ihm in ausgezeichneter Weise gelungen, die Dichten einiger Elemente, besonders von Quecksilber, Jod, Phosphor, Schwefel, zu ermitteln; das Verhältnis dieser, auf gleiche Temperatur und gleichen Druck berechneten, also vergleichbaren Werte sollte, so meinte Dumas, das der relativen Atomgewichte sein. Da zeigte sich denn, daß sich bei Annahme der für die Gase Wasserstoff und Sauerstoff festgestellten, aus ihren Dichten abgeleiteten Atomgewichte 1 und 16 folgende Werte für die genannten 4 Elemente ergaben (die Atomgewichte von Berzelius sind darunter gesetzt):

Hg 101	J 123	P 62,8	S 96
202,8	127	31,4	32,2

Man erkennt sogleich, daß einfache Verhältnisse der gefundenen Zahlen noch bestehen. Während das Atomgewicht des Jods wesentlich gleich dem von Berzelius ermittelten Werte ist, hat das des Quecksilbers nur den halben Betrag, das des Phosphors den zweifachen, das des Schwefels den dreifachen der Berzeliusschen Werte. Da Dumas seine Atomgewichte für richtig hielt und den Verbindungen der betreffenden Elemente entsprechende Formeln beilegte, so entstand eine heillose Verwirrung. Das Quecksilberoxyd (HgO) erhielt die Formel Hg_2O, die nach Berzelius dem Quecksilberoxydul zukam, das nun Hg_4O geschrieben wurde. Dem Phosphorwasserstoff PH_3 wurde, da das Phosphoratom das doppelte Atomgewicht erhielt, die Formel PH_6 zuteil; damit aber verwischte sich die unzweifelhafte Analogie des Ammoniaks NH_3 und des in Wirklichkeit aus 1 Atom P und 3 Atomen H zusammengesetzten Phosphorwasserstoffs PH_3. Das richtige Symbol für Schwefelwasserstoff, SH_2, wurde von Dumas in SH_6 umgewandelt.

Wie kam, so fragt man sich, Dumas zu solchen Gewaltmaßregeln, die in dem wohlgeordneten Atomgewichtsystem Unordnung hervorriefen und daher Berzelius zur schärfsten Verurteilung des Vorgehens seines Fachgenossen veranlaßten? Die Ergebnisse der Versuche Dumas' waren richtig, ihre Deutung aber enthielt einen schweren Irrtum, den er hätte vermeiden müssen, wenn er die grundlegende Abhandlung Avogadros (Seite 36) genau gekannt und ihre wahre Bedeutung verstanden hätte. Im Sinne der Auffassung des letzteren konnte Dumas aus seinen Versuchsergebnissen nur schließen: die beobachteten Dampfdichten jener vier Elemente geben nicht das Verhältnis von deren Atomgewichten wieder, sondern das der bei den Versuchstemperaturen selbständig bestehenden kleinsten Teilchen, der Moleküle. Berzelius, dem offenbar Avogadros Annahme, daß die kleinsten für sich bestehenden Teilchen der im

Gaszustande befindlichen Elemente H, O, N, Cl, J aus 2 Atomen bestehen sollen, nicht genügend gestützt schien, hätte mit dieser Voraussetzung Dumas' Angriffe so leicht zurückweisen können, da sich in der Tat die von letzterem ermittelten Tatsachen auf diese Weise ohne jeden Zwang mit Avogadros Satz in Übereinstimmung bringen ließen; man mußte nämlich aus diesem Satze folgern, daß unter den Bedingungen, bei denen die Dampfdichten der Elemente festgestellt waren, das Molekül des Quecksilbers aus 1 Atom, das des Jods aus 2 Atomen, das des Phosphors aus 4 Atomen, endlich das des Schwefels aus 6 Atomen bestand. Mit dieser naturgemäßen Folgerung wären die Atomgewichte von Berzelius unangetastet geblieben und Dumas selbst hätte seinen groben Irrtum sofort einsehen müssen. Höchst auffallend ist es, daß Avogadro bei diesem Streite um die Größe der Atomgewichte seine Stimme nicht erhoben hat. Erst als später der Inhalt und die Tragweite seiner Lehre richtig verstanden worden waren, erkannte man den schweren Fehler Dumas', dessen Versuche für die Bestimmung der Atomgewichte gar keinen Wert hatten und für eine Veränderung der bisherigen Werte nicht herangezogen werden durften.

Verbindungsgewichte.

Leider hatten seine Einwände gegen das Berzeliussche System bei vielen, gerade namhaften Forschern den Erfolg, daß sie, ohne Dumas' Folgerungen anzuerkennen, gegen die mühsam festgestellten Atomgewichte von Berzelius mißtrauisch wurden, überhaupt daran verzweifelten, die Atomgewichte sicher zu ermitteln. Statt dieser sollten nun die sogen. „Verbindungsgewichte" oder „Äquivalente" der Elemente festgestellt werden, ein offenbarer Rückfall in die ersten Jahre der Atomtheorie, nur mit dem Unterschied, daß die Zahlenwerte, dank den Fortschritten der analytischen Methoden, viel genauer als damals bestimmt werden konnten. Einige Beispiele mögen den Unterschied zwischen den Atom- und den sogenannten Äquivalentgewichten darlegen: Das Wasser, nach Berzelius H_2O, erhielt wieder die Daltonsche Formel HO. Setzt man das Gewicht des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs = 1, so ist das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs = 8; ebenso wurde der Wert für das Kohlenstoffatom = 12 halbiert, da die Formel für die beiden Verbindungen CO und CO_2 durch Einsetzen des Sauerstoffäquivalents (8) zu dem Verbindungsgewicht C = 6 führte. Für eine Reihe von Metallen traten ebenfalls an Stelle der Atomgewichte die Äquivalente mit dem halben Wert, da man die Formeln der Oxyde MeO (Me bedeutet Metall) beibehielt, aber O = 8 annahm und in die Formeln einsetzte. So wurde für Zink der Wert 32,5 statt 65, für Kupfer 31,7 statt 63,4, für Baryum 68,5 statt 137 eingesetzt.

Gmelins Schule.

An die Spitze dieser gegen die Atomgewichte gerichteten Bewegung stellte sich der Heidelberger Professor Leopold Gmelin, der in seinem damals erscheinenden großen Handbuch der Chemie die Verbindungsgewichte statt der nach so vielen Mühen errungenen Atomgewichte anwandte. Sehr erheblichen Einfluß auf die Stärkung dieser Gmelinschen Werte übte eine in das Jahr 1834 fallende Entdeckung des berühmten englischen Physikers und Chemikers Faraday aus; er machte die höchst bedeutsame Beobachtung, daß der gleiche elektrische Strom, also die gleichen Elektrizitätsmengen, verschiedene Elek-

trolyte, die er durchströmt, z. B. Wasser, Metallchloride und andere Salze, derart zersetzt, daß die an den beiden Polen ausgeschiedenen Gewichtsmengen der Stoffe, am negativen Wasserstoff, Metall, am positiven Sauerstoff, Chlor, sich zueinander wie die Verbindungsgewichte dieser Stoffe verhalten. Faraday faßte diese Tatsachen zusammen unter dem Namen „Gesetz der fixen elektrolytischen Aktionen" und bezeichnete die auf die Wasserstoffeinheit bezogenen Gewichtsmengen der Elemente als elektrochemische Äquivalente. Da zeigte es sich denn, daß diese meist mit den auf chemischem Wege bestimmten Verbindungsgewichten übereinstimmten z. B. H = 1, O = 8, C = 6, Zn = 32,5 usw.); aber für den Fall, daß die Verbindung eines Elementes mit Chlor in verschiedenem Verhältnis zusammentritt, ergaben sich als Folgen des wechselnden Verbindungswertes verschiedene Äquivalente für ein und denselben Grundstoff: Im Eisenchlorür $FeCl_2$ hat das Eisen das elektrochemische Verbindungsgewicht 28 (56/2), im Eisenchlorid $FeCl_3$ 18, 66 (56/3).

Daß durch diese aus der Elektrolyse gezogenen Schlüsse das System der einheitlichen, nicht veränderlichen Atomgewichte stark erschüttert wurde, ist sehr begreiflich. Berzelius selbst blieb bei seinen Atomgewichten stehen. Er bestritt den Wert der auf elektrolytischem Wege abgeleiteten Zahlen, wohl infolge eines Mißverständnisses; auch konnte er sich nicht entschließen, einen Unterschied zwischen Atomen und elektrolytischen Äquivalenten zu machen. Die ihm, dem Begründer der elektrochemischen Theorie so nahe liegende Folgerung, daß die elektrochemischen Äquivalente als die Stoffmengen zu deuten seien, die gleiche Elektrizitätsquanten gebunden enthalten, wurde von ihm nicht gezogen. Wäre dies von irgend einer Seite geschehen, so hätte schon damals eine Valenzlehre entstehen müssen, die erst 20 Jahre später an den Tag trat und dann erst berufen war, obige Tatsachen zu erklären.

Die Chemiker, für die nach den obigen Vorgängen der Atomgewichtsbegriff ins Schwanken geraten war, bevorzugten nun die sogen. Verbindungsgewichte, nahmen aber, trotzdem diese Werte für ein und dasselbe Element wechseln konnten, aus Zweckmäßigkeitsgründen nur eine Zahl an. Daß hierbei oft willkürlich verfahren wurde, ist nur zu leicht begreiflich. Wenn auch Berzelius mit Recht seine Atomgewichte gegen die Äquivalente verteidigte, so trug er doch, ohne es zu wollen und vorauszusehen, zur Einbürgerung dieser Werte bei. Ohne daß für ihn eine besondere Nötigung vorlag, gebrauchte er nämlich in seinem Lehrbuch durchstrichene Atomzeichen an Stelle der für 2 Atome geltenden Symbole. Die „zusammenhängend bleibenden Doppelatome" betrachtete er als eine chemische Einheit. So erschienen die Formeln des Wassers, des Eisenoxydes, des Chlorbaryums wie folgt, statt der von ihm bisher gebrauchten gut begründeten Zeichen, die unter den durchstrichenen aufgeführt sind:

~~HO~~	~~FeO_3~~	~~BaCl~~
H_2O	Fe_2O_3	$BaCl_2$.

Obgleich Berzelius später zu seinen richtigen Formeln zurückkehrte, hatte doch die Anwendung der durchstrichenen Atomzeichen in der Zwischenzeit

die üble Folge gehabt, daß viele Chemiker, zum Teil aus Bequemlichkeit, die Striche fortließen und so zu den Äquivalentformeln gelangten. So konnte es kommen, daß die mühsam aufgebaute Atomlehre von Berzelius mit ihren eindeutigen Atomgewichten bei der Mehrzahl der Chemiker in Vergessenheit geriet. Die Gmelinsche Schule mit ihren einfachen, aber nicht einwandfreien Äquivalent- oder Verbindungsgewichten kam zur Herrschaft, bis allmählich, dank der hierbei gewonnenen Erkenntnis des wahren Inhaltes vom Avogadroschen Satze, die Atomgewichte von Berzelius wieder zur Anerkennung gelangten. Den Endpunkt der in diese Zeit fallenden heftigen Kämpfe zwischen dualistischen und unitarischen Ansichten, die in einem folgenden Abschnitte kurz zu schildern sind, kann man etwa in das Jahr 1860 legen. Eine vollständige Klärung und Befestigung des Atomgewichtsystems gelang erst im Verlaufe des darauffolgenden Jahrzehntes.

Elektrochemische Theorien. Dualismus. — Nachdem wir in kurzen Zügen die Wandlungen des Berzelianischen Atomgewichtsystems von 1826 bis 1860 kennen gelernt haben, müssen wir die Blicke wieder rückwärts wenden, um die Entwicklung eines Grundgedankens darzulegen, der auf die gesamte Chemie einen überaus großen Einfluß geübt hat und, stark erweitert, durch zahlreiche Versuche gestützt, jetzt noch ausübt. Es handelt sich um die seit Beginn des vorigen Jahrhunderts geahnten, dann mehr und mehr durchforschten Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Eigenschaften der Stoffe.

Wie wir sahen, war der Unterbau der chemischen Atomtheorie in ihren wichtigsten Teilen weitergeführt und befestigt worden, besonders durch die Riesenarbeit des einzigen Meisters Berzelius. Aus dem durch zahllose Versuche von bleibendem Werte herbeigeschafften Rüstzeug hatte in den ersten 15—20 Jahren ihres Bestehens die Atomtheorie eine Kräftigung durch Aufnahme vieler neuer Gedanken, somit eine wesentliche Vertiefung erfahren. Man hatte sich, vielleicht zu früh, an die Frage herangewagt, welche Kräfte die chemisch verwandten Grundstoffe zusammenführen und in Verbindungen vereint erhalten: ein uraltes Problem, dessen Lösung durch Aufstellung elektrochemischer Hypothesen versucht wurde. Es hatten sich infolge wichtiger Beobachtungen schon seit dem 1. Dezennium des 19. Jahrhunderts bemerkenswerte Wandlungen in der theoretischen Auffassung chemischer Vorgänge vollzogen. War man früher geneigt, zur Erklärung der chemischen Verwandtschaft von Stoffen die Schwerkraft in Anspruch zu nehmen, die bei der unendlich geringen Entfernung der aufeinander wirkenden verschiedenartigen Teilchen wahrscheinlich verändert sein mußte, so führten die elektrischen Erscheinungen, denen man sich seit Anfang des vorigen Jahrhunderts mit größter Hingabe zuwandte, ganz natürlicher Weise dazu, nahe Beziehungen zwischen elektrischer Kraft und chemischen Vorgängen anzunehmen. Man lernte die Wirkungen des durch die Voltasche Säule zugänglich gewordenen elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen kennen, die dadurch, wie sich zeigte, eine höchst einfache Zerlegung in ihre näheren Bestandteile erfuhren. Wie z. B. das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff durch Verbrennung entsteht, so zeigten im Jahre

1800 die Versuche von Nicholson, Carlyle und anderen, daß es durch den Strom in diese elementaren Teile wieder zerlegt werde. Berzelius lehrte dann gemeinschaftlich mit Hisinger in seiner ersten größeren Abhandlung (1803) die Spaltung von Salzen in Basen und Säuren kennen. Die Wahrnehmung, daß hierbei die Basen bzw. Wasserstoff an dem einen Pol, die Säuren bzw. Sauerstoff an dem anderen abgeschieden wurden, legte schon den Gedanken an bestimmte elektrische Ladungen der Stoffe, aus denen die Salze bestehen, nahe, und bald erstand die erste elektrochemische Theorie Davys, der sie unter Annahme einer Grundvorstellung, die er aus seinen eigenen und aus anderer Versuchen ableitete, im Jahre 1807 zusammenfassend darlegte.

Diesem Versuch, die gegenseitigen Beziehungen der Atome in Verbindungen aufzuklären, folgte bald der wesentlich erweiterte von Berzelius, dessen elektrochemische Theorie einen tiefgreifenden Einfluß auf die gesamte Entwicklung chemischer Anschauungen ausgeübt hat, ja deren Grundgedanke noch jetzt in verbesserter Form stark nachwirkt. Das Lehrgebäude erhielt jedenfalls durch Einführung elektrochemischer Ideen ein bestimmtes Gepräge, das jahrzehntelang vorhielt, und das sich in neuerer Zeit wieder belebt hat, so daß wir uns mit dieser Entwicklung näher bekannt machen müssen.

Davys Theorie.

Humphrey Davy war durch zahlreiche mit dem ihm eigenen Geschick angestellte Versuche zu der Auffassung gelangt, die chemisch verwandten Stoffe, d. h. die, welche sich miteinander zu chemischen Verbindungen dank ihrer Verwandtschaft vereinigen, würden durch Berührung entgegengesetzt elektrisch geladen und durch Ausgleich dieses elektrochemischen Gegensatzes käme ihre Verbindung zustande. Wenn Davy z. B. beobachtete, daß zwei verschiedene Stoffe, wie Kupfer und Schwefel, für den Fall, daß sie gut isoliert waren, durch Berührung entgegengesetzte schwache Ladungen, das erste eine positive, Schwefel eine negative aufwiesen, die durch Erwärmen sich verstärkten, bis bei weiterem Erhitzen chemische Verbindung beider Stoffe eintrat, so zog er daraus den Schluß: die chemische Verwandtschaft derart verschiedener Substanzen zu einander ist proportional ihrem bei der Berührung hervortretenden elektrischen Gegensatz, der erst durch chemische Vereinigung aufgehoben wird, so daß nun ein elektrisch indifferenter neuer Stoff entsteht. Wird durch die Macht des elektrischen Stromes eine chemische Verbindung zerlegt, so erhalten ihre Bestandteile Ladungen, die ihrer Natur entsprechen und die sie den entgegengesetzten Polen der galvanischen Batterie zuführen. Davy ist geneigt, die chemischen und elektrischen Vorgänge als einer gemeinsamen Ursache entstammend anzunehmen.

Theorie von Berzelius.

Berzelius unterscheidet sich bei Aufstellung seiner elektrochemischen Theorie (seit 1812) von Davy dadurch, daß er den kleinsten Teilchen der Elemente eine von vornherein ihnen eigene elektrische Ladung zuschreibt, die also nicht erst durch Berührung entsteht, und zwar nimmt er für jedes Atom mindestens zwei entgegengesetzte Pole, einen positiven und einen negativen an, von denen die Ladung des einen überwiegt. Nach diesem Vorherrschen der einen oder anderen Elektrizitätsart unterscheidet Berzelius positive und negative

Grundstoffe. Man erkennt nach ihm ihre Art daran, ob sie, durch den elektrischen Strom aus ihren Verbindungen abgeschieden, an den negativen oder positiven Pol wandern. Dieses Prinzip des elektrochemischen Gegensatzes, der „Polarität", wird nun von Berzelius nicht nur auf die Grundstoffe, sondern auch auf ihre chemischen Verbindungen in glücklicher Weise angewandt. Der Überschuß der einen Art Polarität bedingt die Natur des Stoffes und ermöglicht seine Einordnung in die Reihe der positiven oder negativen Substanzen. Je mehr z. B. die negative Polarität in einem Stoffe überwiegt, desto stärkere Verwandtschaftskräfte vermag dieser positiv geladenen Atomen gegenüber zu betätigen. Der Sauerstoff wird als das stärkste negative Element angenommen, die damals von Davy entdeckten Alkalimetalle, Kalium und Natrium, als die stärksten positiven Grundstoffe; jener bildet somit den Anfang der mit den negativen Elementen beginnenden Spannungsreihe. Dem Sauerstoff folgen dann die nächstschwächeren negativen Elemente, deren Endglieder durch Vermittlung des Wasserstoffs in die positive Seite der Spannungsreihe, zu den Metallen überleiten. So war ein neues, wertvolles Einteilungsprinzip gefunden. Aus der Anordnung der Elemente in eine Spannungsreihe ergab sich für Berzelius ferner die natürliche Folgerung, daß ein positives Element einem anderen gegenüber sich negativ verhalten könne, und umgekehrt. Der Schwefel z. B., im negativen Teile der Reihe befindlich, wird positiv in der Schwefelsäure, ist aber negativ im Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid usw.

Weiterhin hatte er den glücklichen Gedanken, daß der elektrochemische Gegensatz nach der Vereinigung zweier entgegengesetzt polarer Stoffe nicht vollständig ausgeglichen sei, daß vielmehr, wie man aus der chemischen Natur des Produktes erkennen konnte, eine gewisse Menge positiver oder negativer Polarität noch vorhanden sei. Die basischen Metalloxyde, die sich bei der Elektrolyse am negativen Pol abscheiden, müssen noch ein Quantum positiver, die Säuren dagegen negativer Ladung besitzen, die sich erst bei ihrer Vereinigung zu Salzen wesentlich ausgleichen. Die Idee dieses elektrochemischen Gegensatzes bei der Wechselwirkung von Elementen sowie Verbindungen hat sich als höchst lebensfähig und fruchtbar gezeigt, nicht nur vor 100 Jahren, sondern bis in die neueste Zeit, da man jetzt mehr und mehr erkannt hat, daß bestimmte Quanten elektrischer Energie den kleinsten Teilchen der Stoffe eigen sind, und daß demnach die Erscheinungen der chemischen Affinität in untrennbarer gesetzmäßiger Beziehung zum elektrochemischen Gegensatz stehen. In jener Zeit wurden die elektrochemischen Vorstellungen von Berzelius besonders verwertet zum Ausbau eines streng dualistischen Systems, in das er mit großem Scharfblick die der chemischen Forschung zugänglichen Stoffe einordnete.

Dualismus von Berzelius.

Als notwendige Folge der elektrochemischen Auffassungsweise ergab sich nämlich der Satz, daß jeder zusammengesetzte Stoff aus elektrisch verschiedenen Teilen, einem positiven und einem negativen besteht. Ohne das Bestehen eines solchen Gegensatzes zweier Stoffteile konnte eine chemische Verbindung beider nicht zustandekommen. Mit dem Nachweis dieser näheren Bestandteile einer

solchen war nach Berzelius ihre „chemische Konstitution" erkannt. Zunächst sind es sauerstoffhaltige Stoffe gewesen, an denen er seine dualistische Lehre entwickelte und ausbaute: die Basen, Säuren, daraus entstehende Salze, auch Doppelsalze. Der Sauerstoff ist stets das negative Element, das mit einem mehr oder weniger stark positiven sich vereinigt hat. Unter Anwendung seiner Zeichensprache verdeutlicht Berzelius seine Vorstellungen von der Konstitution der Verbindungen in folgender einfachen Weise:

$+-$	$+-$	$+-$	$+-$
FeO	CaO	SO_3	CO_2
Eisenoxydul	Calciumoxyd	Schwefelsäure	Kohlensäure

Während z. B. Schwefel in der Schwefelsäure als positives Element gilt, erscheint er in den Metallsulfiden als negativ

$+-$
CaS (Schwefelcalcium).

Von den Säuren und Basen leitete Berzelius die Hydrate ab, in denen er dem Wasser, entsprechend der Lehre vom elektrochemischen Gegensatze, einmal positiven, in anderen Fällen negativen Charakter zuschreibt, z. B.

$+\ -$	$+\ -$
$H_2O \,.\, SO_3$	$CaO \,.\, H_2O$
Schwefelsäurehydrat,	Calciumoxydhydrat.

Die Salze bestehen nach Berzelius aus den positiv wirkenden Basen und den Säuren, die einen Überschuß negativer Polarität enthalten, z. B.

$+\ -$	$+\ -$
$CaO \,.\, CO_2$	$FeO \,.\, SO_3$
Kohlensaures Calciumoxyd,	Schwefelsaures Eisenoxydul.

Für die Doppelsalze, die durch Zusammentreten von zwei verschieden zusammengesetzten Salzen entstanden gedacht wurden, nahm er zur Erklärung des Zusammenhaltes letzterer ebenfalls einen elektrochemischen Gegensatz an: Im Alaun z. B. ist das schwefelsaure Kali der positive, die schwefelsaure Tonerde der negative Bestandteil:

$$\overbrace{K_2O \,.\, SO_3}^{+} + \overbrace{Al_2O_3 \,.\, 3SO_3}^{-} \quad \text{usw.}$$

So wurden die wichtigsten anorganischen Stoffe schon seit dem Jahre 1818 von Berzelius in meisterhafter Weise der dualistischen Betrachtungsweise unterzogen. Auch ihre Bezeichnungsweise entsprach scharf der theoretisch angenommenen und durchgeführten Zweiteilung in elektrisch verschiedene Teile. Seine „Metalloide" liefern mit Sauerstoff meist saure, die Metalle basische Oxyde. Seine Bezeichnung der verschiedenen Oxydationsstufen hat sich trefflich bewährt und in vielen Sprachen bis heute erhalten. Die basischen Sauerstoffverbindungen unterscheidet er aufsteigend als Oxydule, Oxyde, Superoxyde,

z. B. MnO Manganoxydul, Mn_2O_3 Manganoxyd, MnO_2 Mangansuperoxyd. Die Säuren werden, sobald sie Sauerstoff mit dem Metalloid in verschiedenen Verhältnissen enthalten, durch Anhängen gewisser Silben gekennzeichnet; so ist Phosphorsäure die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, phosphorige und unterphosphorige Säure sind die sauerstoffärmeren Verbindungen des Phosphors. Die verschiedenen Chlorverbindungen nannte er, den Oxyden entsprechend, Chlorüre, Chloride, Superchloride:

FeO Eisenoxydul, entsprechend $FeCl_2$ Eisenchlorür,

Fe_2O_3 Eisenoxyd, entsprechend $FeCl_3$ (oder Fe_2Cl_6) Eisenchlorid,

P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid entsprechend PCl_5 Phosphorsuperchlorid.

Die den Oxyden entsprechenden Sauerstoffverbindungen werden Sulfüre, Sulfide usw. genannt. Die Salze werden so bezeichnet, daß ihre näheren Bestandteile daraus erkannt werden; während in der Formel die Base der Säure vorangestellt wird, steht diese in der Benennung vor der Base, z. B. $FeO \cdot CO_2$ kohlensaures Eisenoxydul, $CuO \cdot SO_3$ schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Anläufe zu einer auf dualistischer Auffassung begründeten Bezeichnungsweise der organischen Verbindungen, an deren Erforschung damals noch wenig gearbeitet war, bleiben zunächst fast ohne Erfolg, da man die chemische Konstitution solcher Stoffe, also nach Berzelius ihre näheren Bestandteile, noch nicht erkannt hatte. Aber etwa seit 1830 trat mit der allmählich zunehmenden, später sich mächtig steigernden Entwicklung der organischen Chemie das Bestreben hervor, den Dualismus auch auf diese zu übertragen. Etwa gleichzeitig zeigten sich Strömungen gegen die dualistische, von Berzelius allzu starr festgehaltene Auffassung. Der Keim der unter dem Namen „Unitarismus" zusammengefaßten Lehrmeinungen ist in der sogenannten Wasserstoffsäuretheorie zu suchen. Dazu kamen bald andere, dem Gebiete der organischen Chemie entnommene unitarische Betrachtungsweisen, durch die der Dualismus stark in die Enge getrieben wurde. Die Atomtheorie selbst wurde zwar durch solche Gegenströmungen nicht in Frage gestellt und ging, wenn auch vorübergehend stark erschüttert, aus diesen Kämpfen siegreich hervor. Die letzteren spielten sich im Verlaufe von etwa 30 Jahren ab, derart, daß erst seit dem Jahre 1860 von einer auf einheitlicher Grundlage sich vollziehenden stetigen Entwicklung der durch die Valenzlehre gekräftigten Atomtheorie die Rede sein kann.

Will man schon jetzt das Endergebnis der zwischen dem Dualismus und dem Unitarismus ausgefochtenen Kämpfe kurz zusammenfassen, so kann man sagen, daß sie zu einem Ausgleich der Meinungen, zu einem mittleren Standpunkte geführt haben. Der auf die Spitze getriebene Dualismus mußte einer geläuterten unitarischen Auffassung weichen; aber der aus ihm abgeleitete dualistische Begriff des elektrochemischen Gegensatzes blieb, als ein brauchbares Hilfsmittel zur Erläuterung der chemischen Vereinigung von Stoffen, erhalten und kam in den letzten Jahrzehnten immer wirksamer zur Geltung.

Entstehung und Ausbildung unitarischer Ansichten auf anorganischem Gebiete. — Die dem Dualismus von Berzelius entgegengesetzte Auffassung, daß eine chemische Verbindung nicht aus zwei elektrisch

verschiedenen Teilen bestehe, vielmehr als ein einheitliches Ganzes zu betrachten sei, hat sich langsam seit dem Ausgang des ersten Jahrzehntes des 19. Jahrhunderts vorbereitet. Die mit den damals von Davy entdeckten Alkalimetallen ausgeführten Untersuchungen leiteten zu bedeutsamen Folgerungen; denn Stoffe, die man bisher für zusammengesetzt hielt, wurden nun mit Sicherheit als Elemente erkannt: in erster Linie das Chlor. Daraus folgte eine gänzlich verärte Auffassung der Salze und der Säuren. Für diese beiden so wichtigen Gruppen von chemischen Verbindungen wurde eine unitarische Konstitution an Stelle der dualistischen gefordert. Mit diesem merkwürdigen Wandel in den Vorstellungen müssen wir uns etwas eingehender beschäftigen.

Entdeckung der Alkalimetalle.

Die Alkalien Kali und Natron galten lange Zeit für unzerlegbar, bis Davy daraus nach mühsamen vergeblichen Versuchen durch einen elektrischen Strom von einer Stärke, die vor ihm niemand erzielt hatte, am negativen Pol das Kalium und das Natrium in kleinen Mengen isolierte. Diese Entdeckung erregte größtes Aufsehen, namentlich infolge des merkwürdigen Verhaltens der mit größter chemischer Energie ausgestatteten Metalle. Ihre Einwirkung auf Wasser, das sie besonders lebhaft, ja unter Feuererscheinung zersetzten, wobei Wasserstoff entwickelt wurde und Rückbildung der Alkalien erfolgte, sowie ihr Verhalten zu anderen Stoffen ließen keinen Zweifel übrig, daß sie selbst unzerlegbare Grundstoffe seien. Besonders lehrreich erwies sich ihr Verhalten zu Chlor und zu Salzsäure, die als Chlorwasserstoff betrachtet wurde, da sie ja aus gleichen Volumen der Gase, Wasserstoff und Chlor entstand. Aber das Chlor selbst wurde damals nicht als Element, sondern als sauerstoffhaltig, als Oxyd eines unbekannten Grundstoffes, „Murium", betrachtet. Diese irrtümliche Annahme war lediglich die Folge der Lavoisierschen Lehre, nach der alle Säuren Sauerstoff enthalten mußten (S. 18). Berzelius und seine Schule waren noch der gleichen Meinung. Freilich gelang es verschiedenen Forschern nicht, selbst durch Anwendung kräftigster Mittel Sauerstoff im Chlor und im Salzsäuregas nachzuweisen, wohl aber lieferten einfache Umsetzungen, bei denen ein Alkalimetall mit Chlor und mit Chlorwasserstoff in Reaktion gebracht wurde, den klaren Beweis, daß Chlor ein nicht zerlegbarer Stoff sei, also keinen Sauerstoff enthalte. Davy, sowie unabhängig von ihm Gay Lussac und Thénard stellten, etwa im Jahre 1808, folgende Tatsachen fest:

Chlor ein Element.

1 Volum Chlorwasserstoff wird durch Natrium unter Entwicklung von $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff in Chlornatrium (Kochsalz) übergeführt. Letzteres entsteht auch durch direkte Vereinigung von Natrium mit Chlor; vom Chlorwasserstoff endlich war ja die Zusammensetzung aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor bekannt. Alle Schwierigkeiten der Deutung dieser Vorgänge verschwanden mit einem Schlage mit der Annahme der elementaren Zusammensetzung des Chlors, das von Davy „Chlorine" genannt wurde. Wir haben dann für obige Umsetzungen die drei folgenden Gleichungen:

$$\tfrac{1}{2}\ \text{Vol. H} + \tfrac{1}{2}\ \text{Vol. Cl} = 1\ \text{Vol. HCl},$$
$$1\ \text{Vol. HCl} + \text{Na} = \text{NaCl} + \tfrac{1}{2}\ \text{Vol. H},$$
$$\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}.$$

Die neue Erkenntnis, die obige Forscher fast gleichzeitig auf das dem Chlor chemisch ähnliche Jod, das 1811 von Courtois entdeckt und von Gay Lussac mustergültig erforscht worden war, ausdehnten, erschütterte gewaltig das alte Lehrgebäude, da nun starke Säuren, die Chlor- und die Jodwasserstoffsäure, ohne Sauerstoffgehalt angenommen werden mußten. Die Lehrmeinung, daß Sauerstoff das säurebildende Element (Oxygène) sei, mußte fallen gelassen werden. Berzelius entschloß sich nur zögernd und schrittweise zur Anerkennung der Tatsache, daß sogen. Wasserstoffsäuren frei von Sauerstoff bestehen.

Theorie der Wasserstoffsäuren.

Diese Wasserstoffsäuren, zu denen noch die Flußsäure, der Schwefelwasserstoff u. a. gezählt wurden, sowie ihre ebenfalls sauerstoffreien Salze gaben nun den Anstoß, an dem Grundpfeiler der dualistischen Lehre, wie sie von Berzelius geschaffen war, zu rütteln. An Stelle des Satzes, daß Sauerstoff der integrierende Bestandteil aller Säuren sei, trat nun die Auffassung, dem Wasserstoff komme diese Rolle auch in den sauerstoffhaltigen Säuren zu. An Stelle der dualistischen Formel für Schwefelsäure $H_2O \,.\, SO_3$ trat die unitarische H_2SO_4; die Natriumsalze der Schwefelsäure erhielten die Formeln $NaHSO_4$ und Na_2SO_4 als Ausdruck dafür, daß das Metall Natrium die Stelle von 1 oder 2 Atomen Wasserstoff einnimmt. Hiernach sind also Säuren Verbindungen, die immer Wasserstoff enthalten, und dieser ist in den Salzen, die aus Säuren und Basen entstehen, durch Metallatome ersetzt. Diese von Davy und anderen vertretene und später von Liebig lebhaft verfochtene Ansicht, die eine unitarische Auffassung dieser Stoffe in sich schloß, führte zu heftigen Kämpfen mit Berzelius, der den Dualismus mit heftigen Ausfällen gegen seine Gegner verteidigte. Die Starrheit, mit der er an seiner elektrochemischen Theorie festhielt, erwies sich als ein schwerer Fehler; denn er hätte sehr wohl durch Anerkennung des gegnerischen Grundsatzes, nach dem der Wasserstoff der den Säurecharakter bestimmende Grundstoff sei, die damit vereinbare Lehre des elektrochemischen Gegensatzes aufrecht erhalten können, zumal im Laufe der Zeit sehr gewichtige Gründe für eine Änderung der streng dualistischen Auffassung sprachen. Nach Berzelius sind die Sauerstoffsäuren aus den näheren Bestandteilen Säureanhydrid und Wasser zusammengesetzt, z. B.:

$$\overset{+}{H_2O} \,.\, \overset{-}{SO_3}, \qquad \overset{+}{H_2O} \,.\, \overset{-}{N_2O_5}. \qquad \overset{+}{H} \; \overset{-}{Cl}$$

Ihre Salze enthalten statt Wasser die betreffenden Metalloxyde, z. B.: $BaO \,.\, SO_3$. Die Gegner dieser dualistischen Meinung nahmen aus guten Gründen an, daß der Wasserstoff das den Säuren nötige Element sei, welches in den Salzen durch Metalle ersetzt ist; sie ließen also unter Annahme von Formeln, nach denen diese Verbindungen unitarisch, als ein einheitliches Ganzes aufgefaßt waren, den Gedanken des elektrochemischen Gegensatzes sehr mit Unrecht fallen. Wie nahe lag es doch, in den Säuren und den Salzen den seiner ganzen Natur nach den Metallen entsprechenden Wasserstoff bzw. die Metalle als elektropositiv, die mit diesen verbundenen Reste aber als elektronegativ zu betrachten, z. B.:

$$\overset{+}{H_2}\overset{-}{SO_4} \qquad \overset{+}{K}\overset{-}{NO_3}.$$

Erst die spätere Zeit hat diesen so fruchtbaren Gedanken des elektrochemischen Gegensatzes wieder mit größtem Erfolge aufgenommen und dadurch die Erkenntnis der Konstitution chemischer Verbindungen mächtig gefördert.

b. Der Dualismus in der organischen Chemie im Kampfe mit dem Unitarismus. Die dualistische Auffassung wurde von Berzelius nicht nur im Gebiete der anorganischen Stoffe, die wegen ihrer einfachen Zusammensetzungsweise solchen Betrachtungen und Erklärungen am leichtesten zugänglich waren, trotz starker Widersprüche seitens der Unitarier aufrecht erhalten; auch im Bereiche der organischen Chemie, die erst allmählich seit dem zweiten und dritten Jahrzehnt der Forschung erschlossen wurde, suchte er seiner dualistisch-elektrochemischen Auffassung Geltung zu verschaffen. Dadurch wurden heftige Kämpfe entfesselt, in denen Berzelius unterlag. Diese zum Teil gewaltsame Auseinandersetzung zwischen den beiden Richtungen ist für die Entwicklung der gesamten theoretischen Chemie, aber auch für die Ausgestaltung einzelner Teile, besonders der organischen Chemie, von größter Bedeutung gewesen.

Entwicklung der organischen Chemie.

Die organische Chemie* konnte sich erst in wissenschaftlichem Sinne entwickeln, nachdem Mittel und Wege gefunden waren, die Zusammensetzung der ihr angehörenden chemischen Verbindungen durch Analyse sicher festzustellen. Dieser Teil der chemischen Wissenschaft stand bis zum Ausgang des dritten Jahrzehnts noch in den Kinderschuhen. Daß der Meister Berzelius auch hier bahnbrechend wirkte, ist schon oben erwähnt worden (S. 34); in dem Abschnitt über organische Chemie ist diese Entwicklung näher geschildert. Das hohe Ziel, das schon damals den führenden Geistern unter den Chemikern vorschwebte, war: die chemische Konstitution organischer Verbindungen zu ermitteln. Als ein in ihnen nie fehlendes Element war der Kohlenstoff erkannt, so daß man bald die organische Chemie als die der Kohlenstoffverbindungen kennzeichnete. Unter chemischer Konstitution verstand Berzelius die Feststellung der näheren Bestandteile, aus denen eine chemische Verbindung zusammengesetzt ist. Als solche nähere Bestandteile wurden von ihm z. B. in den anorganischen Salzen die Basen und die Säureanhydride angenommen. Für die damals spärlich bekannten organischen Verbindungen war die Frage nach ihren Bestadteilen viel schwieriger. Zwar kannte man Säuren und deren Salze, die nach Berzelius als aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Teile bestehend angesehen wurden, aber für die in großer Menge bekannten Verbindungen anderer Art war die Annahme elektrochemisch verschiedener näherer Bestandteile nicht ohne Zwang durchzuführen. Die Versuche von Berzelius, auch hier seine dualistischen Ansichten durchzusetzen, stießen denn bald auf Widerstand. Ihm standen aber zu jener Zeit gewichtige Helfer zur Seite, die durch ausgezeichnete Forschungen einige Gebiete der organischen Chemie erschlossen und den Einblick in die chemische Konstitution einzelner

* Die Bezeichnung „Organische Chemie" hat zuerst Bergman angewandt. Schon 100 Jahre vor ihm stellte man der mineralischen Chemie die vegetabilische und animalische gegenüber.

organischer Verbindungen anbahnten. Allen voran Justus Liebig, dessen Bedeutung auch in anderen Teilen der Chemie von solchem Gewichte ist, daß wir zunächst einen kurzen Abriß seines Lebens und Wirkens hier einschalten müssen.

Liebig. Nach dem Umfange und der Tiefe seines Schaffens und nach den von diesem ausgestrahlten Wirkungen ist Liebig der größte Chemiker, den Deutschland besessen hat. Er wurde am 12. Mai 1803 in Darmstadt geboren; da er schon frühzeitig sich zu naturwissenschaftlichen Dingen, besonders zur Chemie mit unwiderstehlichem Drange hingezogen fühlte, ließen seine Leistungen in der Schule viel zu wünschen übrig. Er selbst sprach sich gelegentlich dahin aus, daß ihm die Gabe verliehen sei, in Erscheinungen zu denken, und solche Fähigkeit fand in dem damals rein formalen Schulunterricht keinen Platz, sich zu betätigen. Sein Entschluß, Chemie zu studieren, verkürzte die Gymnasialjahre, und nach kurzer Tätigkeit als Apotheker konnte er sich der Chemie widmen. Aber bei dem Mangel an geeigneten Unterrichtsstätten ging Liebig bald seinen eigenen Weg, der ihn gewiß zu seinem Glück nach Paris führte, wo der hervorragendste französische Chemiker Gay Lussac, der den jungen Feuergeist richtig einschätzte, ihn als einzigen Schüler in sein Laboratorium aufnahm. Auf Grund seiner Erstlingsarbeit „Über Knallquecksilber" und durch Empfehlung seines Gönners Alexander von Humboldt erhielt der 21jährige eine außerordentliche Professur in Gießen. Hier ganz auf sich angewiesen, entfaltete er eine beispiellose Tätigkeit. Er gestaltete und ordnete den chemischen Unterricht so erfolgreich, daß an seinen Einrichtungen seitdem nichts Wesentliches geändert worden ist. Diese schöpferische Tat Liebigs ist wohl die folgenreichste seines ganzen Lebens gewesen; aus ihr entsprang die Blüte der chemischen Wissenschaft in Deutschland.

Seine und seiner Schüler Untersuchungen waren bahnbrechend in allen Teilen der Chemie, der organischen in erster Linie, und dann im Zusammenhang damit der physiologischen Chemie in ihrer Anwendung auf die Ernährung der Pflanzen und der Tiere. In fast jedem Abschnitt dieses Bandes wird Liebigs Eingreifen zu berühren sein, so daß hier auf diese einzelnen Leistungen nicht einzugehen ist.

Als Lehrer hat Justus Liebig in den Gießener Jahren (1824—1852) wie kein anderer durch Wort und Schrift vorbildlich gewirkt. Die Schar hervorragender Schüler, von denen viele zu Meistern ersten Ranges sich entwickelten, bezeugen diesen Einfluß, den er im Laboratorium übte, und seine schriftstellerische Tätigkeit erweckt durch ihre Fülle, Tiefe und Vielseitigkeit größte Bewunderung. Einem größeren Leserkreise hat er durch seine chemischen Briefe, dieses Muster echt populärer Darstellung, die Chemie lieb und wert gemacht.

Mit Fug und Recht hat man Liebig als einen Wohltäter der Menschheit gepriesen, welcher Ehrenname wohlverdient ist, wenn seine der Allgemeinheit dienenden wissenschaftlichen Errungenschaften richtig gewertet werden. So sind die schönen Worte, die einer seiner hervorragendsten Schüler,

A. W. v. Hofmann, ihm nach seinem Hinscheiden 1873 nachrief, gewiß vollkommen berechtigt:

„Wenn man die Summe dessen ins Auge faßt, was Liebig für das Wohlergehen des Menschen auf dem Gebiete der Industrie oder des Ackerbaues oder der Pflege der Gesundheit geleistet hat, so darf man kühn behaupten, daß kein anderer Gelehrter in seinem Dahinschreiten durch die Jahrhunderte der Menschheit ein größeres Vermächtnis hinterlassen hat." —

Hier muß noch seiner organisch-chemischen Forschungen gedacht werden, die zu theoretisch wichtigen Folgerungen führten in betreff der Frage nach der chemischen Konstitution organischer Verbindungen. Mit der Entwicklung der organischen Chemie ist der Name Liebigs untrennbar verbunden schon dadurch, daß er die Analyse organischer Stoffe zu dem leicht handlichen Instrumente, das vor ihm fehlte, ausgebildet hat. Hier begegnen wir einer glänzenden Untersuchung über das Bittermandelöl (im Jahre 1830), bei der sich mit Liebig der um drei Jahre ältere Friedrich Wöhler zu gemeinsamer Arbeit vereinigt hat. Beide Forscher sind ihr ganzes Leben lang durch innige Freundschaft verbunden geblieben, und aus dieser geistigen Gemeinschaft, einer wissenschaftlichen Symbiose schönster Art, sind edle Früchte hervorgegangen.

Wöhler.

Friedrich Wöhler, geboren am 31. Juli 1800, reifte dank ausgezeichneter Vorbildung unter dem Einfluß von L. Gmelin und besonders von Berzelius zu einem hervorragenden Chemiker heran, dessen Hauptleistungen auf dem Gebiete der anorganischen bzw. mineralogischen und analytischen Chemie liegen. Besonders wertvolle Arbeiten organisch-chemischer Natur sind die mit Liebig ausgeführten, aber auch seine früheren Untersuchungen über die künstliche Bildung des Harnstoffes und über Cyansäure sind von großer Bedeutung gewesen. Nachdem Wöhler in Berlin und Cassel als Professor der Chemie an höheren Gewerbeschulen bis zum Jahre 1836 gewirkt hatte, folgte er einem Rufe an die Universität Göttingen, wo er bis zu seinem Lebensende (23. September 1882) tätig war. Als vortrefflicher Lehrer hat er zahlreiche bedeutende Schüler heranwachsen sehen. Seine Persönlichkeit gewinnt noch an Bedeutung und Interesse, wenn man seinen Briefwechsel mit Liebig und namentlich mit Berzelius kennen lernt; man bewundert seine vornehme Gesinnung, seine ruhige Sicherheit, ja Überlegenheit der Gedanken, namentlich Liebig gegenüber, der als vorwärtsdrängender Feuergeist durch die Mahnungen dieses treuen Mentors vor Übereilungen bewahrt wurde.

Im Gebiete der organischen Chemie ging von der oben erwähnten gemeinsamen Untersuchung beider Forscher ein mächtiger Anstoß aus. Das theoretisch wichtigste Ergebnis war die durch mannigfaltige Beispiele festgestellte Tatsache, daß sich in vielen von dem Bittermandelöl abgeleiteten Verbindungen ein und dieselbe Atomgruppe von der Zusammensetzung C_7H_5O befindet, die bald den Namen *Benzoyl* erhielt und als Radikal bezeichnet wurde. Dieses erinnert in seiner Funktion an die Rolle des Natriums in anorganischen Verbindungen: dem Chlornatrium NaCl stellte sich das Chlorbenzoyl (C_7H_5O) Cl an

die Seite, dem Natriumamid $NaNH_2$ das Benzamid $(C_7H_5O)NH_2$, dem Schwefelnatrium Na_2S das Schwefelbenzoyl $(C_7H_5O)_2S$ usw.

Radikaltheorie. — Der durch solche Versuche gestützte Gedanke, daß in der organischen Chemie „zusammengesetzte Radikale" den Elementen der anorganischen Chemie entsprechen, ist nicht völlig neu. Abgesehen davon, daß schon Lavoisier von solchen den organischen Stoffen eigentümlichen Atomgruppen gelegentlich gesprochen hatte, war von Gay Lussac durch seine glänzende Untersuchung der Cyanverbindungen für ein einfacheres Radikal, das Cyan CN, der Beweis erbracht worden, daß es, dem Chlor und Jod ganz ähnlich, in einer langen Reihe von Salzen mit Metallen verbunden ist.

Nun wurde die Vorstellungsweise von Radikalen auf andere Reihen organischer Stoffe ausgedehnt und zu einer „Radikaltheorie" verdichtet. In dem Alkohol, dem Äther und daraus hervorgehenden Verbindungen wurde die Atomgruppe Äthyl, nach heutiger Schreibweise C_2H_5, angenommen; bald gesellten sich andere Radikale hinzu, wie Methyl, CH_3, im Holzgeist usw., und ein Teil der Chemiker, an ihrer Spitze Berzelius und Liebig, waren geneigt, solche in der Tat hypothetische Atomgruppen als wirklich bestehende nähere Bestandteile in den betreffenden Verbindungen anzunehmen. Diese Voraussetzung war, wie sich ergab, nicht haltbar und bot den Gegnern günstige Angriffspunkte bei der Bekämpfung der Radikaltheorie.

Äthyltheorie. Gerade das Äthyl spielte zu Anfang der 30er Jahre eine hervorragende Rolle; seine Verbindungen wurden in Vergleich gestellt mit anorganischen Stoffen, derart, daß das Radikal Äthyl als elektropositiver Bestandteil den Metallen entsprach, z. B.:

$\overset{+}{C_2H_5}\ \overset{-}{OH}$ Äthylalkohol	$\overset{+}{Na}\ \overset{-}{OH}$ Natron
$\overset{+}{C_2H_5}\ \overset{-}{Cl}$ Chloräthyl	$\overset{+}{Na}\ \overset{-}{Cl}$ Chlornatrium
$\overset{+}{C_2H_5}\ \overset{-}{SH}$ Äthylsulfhydrat	$\overset{+}{Na}\ \overset{-}{SH}$ Natriumsulfhydrat.

Substitutionstheorien. — Diese ausgesprochen dualistische, auch auf andere Verbindungen ausgedehnte Betrachtungsweise wurde bald zum Stein des Anstoßes, zumal als die französischen Chemiker Dumas und Laurent Beobachtungen veröffentlichten, die mit der elektrochemischen Theorie, so wie sie von Berzelius hartnäckig vertreten wurde, unvereinbar zu sein schienen. Mit aller Bestimmtheit lehnten diese beiden Gegner die dualistische Auffassung überhaupt ab. Sie betonten, alle chemischen Verbindungen, die organischen nicht ausgenommen, müßten einheitlich aufgefaßt werden. Die wichtigen von ihnen ermittelten Tatsachen, die darin bestanden, daß an Stelle von Wasserstoff Chlor, und zwar für jedes Atom des ersteren 1 Atom Chlor in organische Stoffe einzuführen war, widersprachen allerdings der Ansicht von Berzelius, nach der elektropositiver Wasserstoff nicht durch elektronegatives Chlor ersetzt werden könne. Besonders der mit Nachdruck ausgesprochene Satz,

daß das Chlor in den neuen Verbindungen vollständig die Rolle des Wasserstoffs übernommen habe, erregte den heftigen Widerspruch von Berzelius. Seiner Lehre von den unveränderlichen Radikalen trat nun die Substitutionstheorie entgegen, die zuerst 1834 von Dumas in Gestalt einiger Regeln, dann von Laurent 1835 in seiner Kerntheorie zu bestimmtem Ausdruck gelangte. Der Hauptunterschied dieser letzteren von der Radikaltheorie bestand in der Annahme, daß die den Radikalen entsprechenden Kerne veränderliche Atomgruppen seien, während Berzelius die Unveränderlichkeit seiner Radikale für wesentlich hielt. In dieser grundsätzlichen Änderung, die durch Tatsachen veranlaßt war, konnte man wohl einen Fortschritt erblicken; aber in dem Verzicht auf die besonders von Berzelius betonten Beziehungen zwischen den unorganischen und organischen Verbindungen lag sicher ein Rückschritt. Laurents Kerntheorie.

Es ist zu bedauern, daß Berzelius sich einer einfachen Deutung der Tatsachen, welche von Dumas, Laurent, Malaguti und anderen ermittelt worden waren, verschloß und statt einen Ersatz von Wasserstoff durch Chlor anzuerkennen, nach einer Erklärung dieser Erscheinungen suchte, die sich als unhaltbar erwies. Als er zur Rettung seiner elektrochemischen Theorie, um die Zusammensetzung der Verbindungen aus zwei verschieden elektrischen Teilen durchzuführen, schließlich doch diese Substitution unter gewissen Einschränkungen zugab, war der Zusammenbruch seines dualistischen Systems besiegelt. Man begreift kaum, daß er, der einer Änderung des elektrochemischen Charakters eines Elementes anderen gegenüber grundsätzlich zustimmte, in diesem Fall sich einer solchen Annahme hartnäckig widersetzte.

Typentheorie. — Zur formalen Befestigung der unitarischen Auffassung sollte eine Lehrmeinung dienen, die Dumas als Typentheorie im Jahre 1839 in die Welt setzte. Aus der Entstehung und dem chemischen Verhalten der von ihm entdeckten Trichloressigsäure folgerte er, daß trotz des Ersatzes von 3 Atomen Wasserstoff der Essigsäure durch 3 Atome Chlor der Hauptcharakter dieser Säure der gleiche geblieben sei wie der von Essigsäure. In unserer Zeichensprache erscheinen die Formeln durchaus gleichartig:

$C_2H_4O_2$	$C_2H\,Cl_3\,O_2$
Essigsäure,	Trichloressigsäure.

Wie in diesem Falle, so gibt es nach Dumas in der organischen Chemie „gewisse Typen, die bestehen bleiben, selbst wenn man an Stelle des Wasserstoffs ein gleiches Volumen Chlor, Brom oder Jod bringt". Außer dem von ihm geprägten Schlagwort „Typen" war in seinen Ausführungen kaum eine Neuerung gegenüber der Kerntheorie Laurents bemerkbar. Ein Rückschritt lag aber in dem von Dumas geschaffenen mechanischen Typus, in den er willkürlich die verschiedenartigsten chemischen Verbindungen einzwängte, auch wenn sie keinerlei Beziehungen zueinander aufwiesen.

So wurde mit einigen Federstrichen manche gesunde Auffassung, die der Radikaltheorie eigen war, aufgehoben. Während durch diese ein guter Anfang gemacht war, die Erkenntnis der chemischen Konstitution organischer Stoffe durch Annahme von Atomkomplexen, sogen. Radikalen, anzubahnen, trat an Kampf gegen die Radikaltheorie.

Stelle dieser Bestrebungen ein hohler Schematismus, ein Spiel mit Formeln. Der Unitarismus, dem Dumas huldigte, erreichte in formaler Hinsicht seinen Höhepunkt in der mechanischen Typenlehre. Jede chemische Verbindung bildete nun ein geschlossenes Ganzes, dessen Teile keine ausgeprägte gegensätzliche Rolle spielen, wie dies von der dualistischen Auffassungsweise vorausgesetzt wurde. Der gesunde Gedanke des elektrochemischen Gegensatzes wurde durch den von Dumas aufgestellten Lehrsatz verdrängt, daß der chemische Charakter einer Verbindung wesentlich bestimmt werde durch die Anordnung und die Zahl der in ihr enthaltenen Atome, in untergeordnetem Maße aber von deren chemischen Natur abhängig sei.

Daß Berzelius in seinen Kämpfen gegen die Ausartung unitarischer Ansichten unterlag, daß seine warnende Stimme verhallte, ohne ihm Mitarbeiter zuzuführen, lag gewiß hauptsächlich an seinem Verteidigungsmittel, an den willkürlichen Annahmen, durch die er seine elektrochemische Theorie zu stützen und zu erhalten strebte. Er nahm sogen. „Paarlinge", hypothetische Gebilde, an, aus denen die organischen Verbindungen bestehen sollten, ohne die Zustimmung seiner alten Anhänger damit zu finden. Ja man muß leider sagen, daß er durch solche zu weitgehende Spekulationen und durch Anhäufung unbewiesener Voraussetzungen sein eigenes Werk am stärksten geschädigt hat. Auf ihn passen die Worte, die W. Ostwald gelegentlich über alternde Führer der Wissenschaft ausgesprochen hat: „In vergeblichem Kampfe gegen das Neue, das Berzelius weniger und weniger zu verstehen und zu schätzen vermag, verzehren sich die letzten Kräfte, und der Mann, dem die Menschheit zu ewigem Danke verpflichtet ist, stirbt verbittert und vergrämt, weil er das Werk, das er selbst errichtet hat, zugrunde gehen sieht."

Daß Liebig, der frühere Mitkämpfer von Berzelius, nicht auf dem Plane erschien, lag wohl an der mehr und mehr hervortretenden Meinungsverschiedenheit beider, ohne daß Liebig etwa so weit ging, Dumas Gefolgschaft zu leisten. Ein Hauptgrund aber war, daß Liebig gerade damals sich von der theoretischen organischen Chemie abgewandt und mit seiner Vollkraft der Umgestaltung und dem Ausbau der auf den Ackerbau und die Physiologie angewandten Chemie sich gewidmet hatte. Auch bei vielen anderen, besonders den deutschen Chemikern trat infolge des Versagens der für längere Zeit in Geltung gewesenen elektrochemischen Theorie eine Entmutigung ein; sie wandten sich, jeder Spekulation abhold, der empirischen, beschreibenden Richtung zu, deren Überhandnehmen sich in der Bevorzugung der Verbindungsgewichte gegenüber den Atomgewichten so klar zeigte (S. 44). Trotz der ausgezeichneten in jene Zeit fallenden Untersuchungen von Robert Bunsen über die Kakodylverbindungen, Arbeiten, die zur Kräftigung der niedergeworfenen Radikaltheorie vorzüglich geeignet waren, blieb diese für einige Zeit ohne Leben und Wirkung.

Man erkannte jedoch im Laufe der 40er Jahre, daß dieser Lehre noch Lebenskraft innewohnte, ja daß die Vorstellungsweise von Radikalen für eine Erkenntnis der chemischen Konstitution organischer Verbindungen unentbehrlich war. Von unitarischer Seite war es Laurent und sein jüngerer Arbeits-

genosse Ch. Gerhardt, die eine Verschmelzung der älteren Typenlehre mit der Radikaltheorie durchzuführen versuchten. Auf den Schultern von Berzelius stand andererseits Hermann Kolbe, der in gemeinsamer Arbeit mit Frankland eine Wiederbelebung der vielgeschmähten dualistischen Lehre von den Paarlingen in Angriff nahm. Sowohl die von Laurent und Gerhardt wie namentlich die von Kolbe und Frankland unternommenen Forschungen führten näher zu dem erstrebten Ziele, Einblick in die chemische Konstitution organischer Verbindungen zu gewinnen, als es die früheren Anläufe vermocht hatten. Trotzdem die genannten Gegner häufig zu ähnlichen Ergebnissen gelangten, haben sie sich doch stark bekämpft, zumeist wohl infolge von Mißverständnissen und von manchen einseitig festgewurzelten Vorstellungen. Jedenfalls haben beide Richtungen den Grund und Boden geschaffen für die neueste, glänzende Entfaltung der organischen Chemie. Es soll versucht werden, in kurzen Zügen das Eigenartige dieser Entwicklung zu schildern (s. auch Abschnitt IV über organ. Chemie).

Neuere Typentheorie.

Neuere Typentheorie (Laurent und Gerhardt). A. Laurent, geboren zu La Folie bei Langres im Jahre 1807, gestorben als Münzwardein zu Paris 1853, war durch seine oben erwähnte Kerntheorie bekannt geworden, ehe er sich mit dem jüngeren Ch. Gerhardt, geboren 1816 zu Straßburg, gestorben 1856 daselbst, zu gemeinsamer Arbeit vereinte. Der erstere hat sicherlich dem hochbegabten Genossen, der die besondere Fähigkeit besaß, einzelne Tatsachen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu vereinigen, stärksten Beistand geleistet dadurch, daß er zuerst mit voller Klarheit den Satz von Avogadro in seiner Tragweite erkannte. Er war so in der Lage, die Begriffe Molekül, Atom und Äquivalent scharf voneinander zu scheiden und sie eindeutig zu bestimmen. Sicher hat auch später Gerhardt bei diesem Klärungsprozeß mitgewirkt, wenn er auch vor dem Eingreifen Laurents keine klaren Vorstellungen davon gehabt hat. Der letztere war es, der aus den völlig vergessenen oder ungenügend begriffenen Abhandlungen Avogadros den wertvollen Kern herausschälte. Er verstand unter Molekül eines Elementes oder einer chemischen Verbindung die Gewichtsmenge, die im Gaszustande unter den gleichen Bedingungen denselben Raum einnehmen, wie 2 Atome Wasserstoff, die das Molekül Wasserstoff bilden. Das Atom wurde von Laurent als die kleinste Menge eines in einer chemischen Verbindung vorkommenden Elementes bezeichnet. Durch Anwendung dieser Begriffsbestimmung gelangte er zu Atomgewichten, die im wesentlichen mit den von Berzelius ermittelten übereinstimmten. Gerhardt hatte ebenfalls aus theoretischen Gründen die gleichen Werte wie Laurent abgeleitet, aber er sprach von Äquivalenten chemischer Verbindungen, statt von Molekülen. Der Verwirrung, die dadurch entstand, beugte Laurent bald vor, indem er die scharfe Unterscheidung von Molekülen, Atomen und Äquivalenten lehrte; unter letzteren verstand er „gleichwertige Mengen analoger Stoffe“. Die Klärung, die er hierdurch anbahnte, die aber bei den meisten Chemikern erst 1—2 Jahrzehnte später einzutreten begann, ist für die Entwicklung der gesamten Chemie von großer Bedeutung gewesen.

Gerhardt hatte schon, bevor Laurent sich zu dieser klaren Auffassung durcharbeitete, in seiner ersten größeren Arbeit 1839 Ansichten niedergelegt, die einen gesunden Keim enthielten. Gestützt auf organisch-chemische Reaktionen, stellte er seine Lehre von den „Resten" (*résidus*) auf; diese sind nach ihm Atomkomplexe, die bei der Wechselwirkung zweier Stoffe übrig bleiben und, unfähig für sich zu bestehen, zusammentreten. Das beliebteste Beispiel dafür lieferte die Bildung von Nitrobenzol aus Benzol und Salpetersäure:

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5 . NO_2 .$$

Hier waren es die Reste C_6H_5 des Benzols und NO_2 der Salpetersäure, die sich vereinigten. Man erkennt leicht, daß diese Reste nichts anderes als die alten Radikale sind. Nur betonte Gerhardt im Gegensatz zu Berzelius, ähnlich wie es früher Laurent in seiner Kerntheorie getan hatte, die Veränderlichkeit dieser Atomgruppen.

Gerhardt machte bald einen umfänglicheren Versuch, theoretisch die organische Chemie zu meistern dadurch, daß er ihre Verbindungen, soweit sie damals nach ihrer Zusammensetzung bekannt waren, in Gruppen anordnete, in die willkürlich die verschiedenartigsten Stoffe gezwängt wurden: ein sichtlicher Rückschritt gegenüber den früheren Bestrebungen. Besonders verfehlt war das Aufgeben der in Verbindungen von ihm selbst angenommenen Atomkomplexe. Er hat aber diesen Fehler bald eingesehen und an die Vorstellung von Radikalen wieder angeknüpft. Eigene Untersuchungen über die Säureanhydride, sowie die Ende der 40er Jahre beginnenden Forschungen von Wurtz, A. W. v. Hofmann, Williamson, Kolbe, mögen zugleich mit Laurents Einfluß dazu beigetragen haben, daß Gerhardt zur Aufstellung seiner neueren Typentheorie geführt worden ist. Diese unterscheidet sich sehr wesentlich von der Typenlehre Dumas' (S. 57), besonders dadurch, daß die chemische Natur der in organischen Verbindungen enthaltenen Elemente wieder berücksichtigt wurde, und daß von neuem bestimmte Atomkomplexe angenommen wurden.

Gerhardt benutzte das Erscheinen seines großen Lehrbuches der organischen Chemie, um das System der Typen durchzuführen. Der leitende Gedanke, der übrigens seine Vorläufer in Laurent und in Sterry Hunt gehabt hat, war der folgende: die organisch-chemischen Verbindungen entsprechen wenigen Typen der unorganischen Chemie derart, daß diese kohlenstoffhaltige Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoffatomen enthalten. Diese Typen waren wesentlich die drei folgenden: Wasserstoff HH, Wasser H_2O, Ammoniak H_3N. Als untergeordneter Typus erschien noch Chlorwasserstoff HCl.

Aus dem Wassertypus leiten sich die Alkohole, Äther, Säuren, Anhydride und andere sauerstoffhaltige Stoffe ab, z. B. durch Eintritt eines Komplexes CH_3 (Methyl) der Methylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}O$, durch Eintritt von zwei Komplexen der Methyläther $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}O$. Der Wasserstofftypus diente zur Ableitung der Kohlenwasserstoffe, z. B. $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ = Methan, $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$ = Benzol.

Aus dem Ammoniaktypus leiten sich Amine, Amide und ähnliche Stoffe ab, z. B. $\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}N$ = Methylamin.

Diese schematische Anordnung der organischen Verbindungen nach Typen ergab augenfällige Vorteile; besonders vermochte Gerhardt die chemisch ähnlichen Stoffe in Reihen zu gliedern und so ihre Zusammengehörigkeit deutlich zu kennzeichnen, während er sowohl wie Dumas in seiner Typenlehre früher die verschiedenartigsten Verbindungen in einen Typus zusammengeworfen hatte. Den wesentlichen geistigen Inhalt der Typenlehre erfaßten zu jener Zeit weder Gerhardt noch seine Anhänger, obwohl der Kern, der darin lag, fast greifbar zu erkennen war, aber nicht klar beschrieben wurde. Es fehlte nämlich das befreiende Wort, daß die Eigenart jener drei Typen in der verschiedenen Sättigungskapazität der drei darin enthaltenen Elemente bestand. Gerade zu der Zeit, als das neuere Typensystem hervortrat, wurde die Lehre von dem Sättigungswert der Grundstoffe geboren. Hätte Gerhardt klar ausgesprochen, daß in den Typen Wasserstoff als einwertiges, Sauerstoff als zweiwertiges, Stickstoff als dreiwertiges Element wirkt, so wären Streitigkeiten und Verwirrung vermieden worden.

Die Typentheorie kann nur als eine Durchgangserscheinung angesehen werden, die von anderer, zum Teil gegnerischer Seite geklärt, auf eine höhere Stufe der Erkenntnis gehoben worden ist. Um die Wandlung zu verstehen, müssen wir die Valenzlehre und den Einfluß kennen lernen, den diese im Verein mit Kolbes und Franklands Forschungen auf die Entwicklung unserer heutigen Vorstellungen gehabt hat. Außer der Arbeit dieser Forscher, aber zeitlich nach ihnen, haben Kekulés Untersuchungen am mächtigsten gewirkt.

Lehre von der Valenz oder dem Sättigungswert der Elemente. — E. Frankland, geboren 1825, in Deutschland durch Liebigs, Bunsens und Kolbes Einfluß chemisch geschult, ist als der eigentliche Ausgestalter der Lehre von dem Sättigungswert oder der Valenz elementarer Atome zu bezeichnen. Nach erfolgreicher Lehrtätigkeit in Manchester und London ist er im Jahre 1899 gestorben. Der erste Keim seiner wichtigen und fruchtbaren Lehre, unter deren Einfluß die Chemie seit nahezu 60 Jahren steht und sich gewaltig entwickelt hat, liegt in den multiplen Proportionen Daltons; denn aus den sprungweise wechselnden Verbindungsverhältnissen, die ein Element zeigt, hätte man die verschiedenen Sättigungswerte von Grundstoffen folgern können. Freilich gehörte dazu der gefestigte Begriff des Atoms und damit die einheitliche Feststellung der relativen Atomgewichtswerte der Elemente. So hätte man durch Erläuterungen verschiedener Beobachtungen über die Tatsache, daß zwei Verbindungen des Kohlenstoffes oder des Zinns mit Sauerstoff bekannt sind, denen die Formeln CO und CO_2, SnO und SnO_2 zukommen, oder aus dem Bestehen der zwei Chlorverbindungen des Phosphors und des Antimons PCl_3, PCl_5 und $SbCl_3$, $SbCl_5$ den verschiedenen Sättigungswert der Elemente Kohlenstoff, Zinn, Phosphor, sowie Antimon ableiten können. Wenn ferner Sauerstoff, wie sich aus der Zusammensetzung des Wassers ergab, zu seiner

E. Frankland.

Sättigung 2 Atome Wasserstoff gebraucht, der letztere aber den Wert der Sättigungseinheit besitzt, so liegt für uns die Folgerung auf der Hand, daß wir Wasserstoff als einwertigen, Sauerstoff als zweiwertigen Grundstoff annehmen und naturgemäß den obigen Elementen verschiedene Valenzen zuteilen: Kohlenstoff und Zinn sind nach ihren Verbindungen für uns zwei- und vierwertig, Phosphor und Antimon drei- und fünfwertig, während das Chlor, wie seine Verbindung mit Wasserstoff, HCl, zeigt, diesem gegenüber nur eine Affinitätseinheit zu äußern vermag.

Trotzdem von manchen führenden Geistern in den 30er Jahren gelegentlich ausgesprochen wurde, daß 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor, aber nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff äquivalent, oder daß 1 Atom Antimon 3 Atomen Wasserstoff oder Chlor gleichwertig sei, kam es nicht zu einer zusammenfassenden und verallgemeinernden Darlegung dieser Verhältnisse. In dem Jahrzehnt 1840—50 hatte vielmehr die Bevorzugung der Gmelinschen Äquivalente die bedauerliche Folge, daß der Begriff Atom in seinem Verhältnis zum wirklichen Äquivalent gänzlich verwischt wurde. So betrachtete man den Sauerstoff als dem Wasserstoff äquivalent, demnach als einwertig, und infolgedessen legte man auch den meisten Metallen irrtümlich den einfachen Sättigungswert bei.

Das erlösende Wort, daß nämlich den Grundstoffen eine bestimmte, je nach der Natur dieser eindeutige oder verschiedene Sättigungskapazität zukomme, sprach Frankland aus, und zwar in seiner denkwürdigen Abhandlung: „Über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten" (Annalen d. Chemie 1853, Bd. 85, S. 329), welche schon im Jahre 1852 vor der Royal Society gelesen wurde. Er faßte hier, ausgehend von Beispielen, die der organischen Chemie entnommen waren, zahlreiche Fälle zusammen, die klar bewiesen, daß die Elemente der Stickstoffgruppe, nämlich Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, mit Vorliebe drei- oder fünfwertig wirken.

Die Übertragung dieser Vorstellungsweise auf andere Gruppen von Elementen war nun leicht auszuführen, ja fast selbstverständlich, und mit dieser Frage beschäftigten sich in der folgenden Zeit eine ganze Anzahl Chemiker. Aber es vergingen noch Jahre, bis der von Frankland gegebene Anstoß weitgehende Wirkungen hatte. Die Lehre vom Sättigungswert oder, wie man bald sie nannte, von der Valenz der Elemente entwickelte sich stufenweise, zunächst nur in ihrer Anwendung auf einzelne Grundstoffe, weil für viele Elemente die richtigen Atomgewichte damals noch nicht allgemein festgestellt waren. Allein schon die irrige Auffassung, daß der Sauerstoff einwertig wirke, hemmte zunächst die gesunde Gestaltung der Valenzlehre ganz erheblich.

H. Kolbe. In den ersten Jahren nach Franklands Vorgehen beobachten wir ein starkes Schwanken der Meinungen: Klare Aussprüche über den Ersetzungswert der elementaren Atome wechseln ab mit durchaus getrübten, schiefen Vorstellungen. Geht man auf den Grund solcher Mängel zurück, so wird man ihn stets in der Verwechslung der Atomgewichte mit den Äquivalent- oder Verbindungsgewichten finden. Besonders lehrreich zeigt sich dies in den Forschungen Kolbes und den daraus abgeleiteten Schlüssen. Wenn auch infolgedessen,

daß er in jener Zeit für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel die Verbindungsgewichte (6, 8, 16) statt der Atomgewichte (12, 16, 32) annahm, die schönen Ergebnisse seiner Experimentaluntersuchungen nicht zu voller Klarheit kamen, so ist doch ein bedeutender Einfluß von ihm ausgegangen. Frankland und Kolbe haben, sich gegenseitig anregend und ergänzend, auf die Gestaltung der sogenannten Strukturtheorie, die sich besonders an den Namen Kekulés knüpft, sehr bestimmend eingewirkt.

Hermann Kolbe, geboren 1818, Schüler Wöhlers, nach erfolgreicher Lehr- und Forschertätigkeit als Professor in Marburg und in Leipzig, 1884 gestorben, stand als junger Chemiker, so eigenartig und selbständig seine Untersuchungen waren, in theoretischer Beziehung unter dem Einfluß Berzelianischer Anschauungen im Banne der dualistischen Lehre. Die organische Chemie war sein Hauptarbeitsfeld, dem er schönste Früchte abrang. Der Versuch, die Ergebnisse seiner Forschungen über Sulfonsäuren, Säurenitrile und andere Stoffe zu deuten, führte ihn bald dazu, die Lehre von den Paarlingen (S. 58) in organischen Verbindungen zu ersetzen durch eine Auffassung, die der heutigen sehr nahe kommt, ja mit ihr völlig übereinstimmt, wenn man statt der Äquivalente die Atome der Elemente in seine Formeln einsetzt. Daß Franklands Anschauung über die Sättigungskapazität der Elemente wesentlich dabei mitgewirkt hat, ist von Kolbe mit aller Bestimmtheit ausgesprochen worden.

Wie Berzelius und seine Schule, so hat Kolbe stets das Ziel vor Augen gehabt, die chemische Konstitution der Verbindungen zu erforschen; es sollten — das war die ihm vorschwebende Aufgabe — die näheren Beziehungen ermittelt werden, in denen die Atome in Verbindung zueinander stehen. Kolbe tat in dieser Richtung den erfolgreichen Schritt, daß er Atomkomplexe, wie sie in organischen Verbindungen angenommen waren, in nähere Bestandteile aufzulösen lehrte. Einige Beispiele mögen dies erläutern. Am bestimmtesten zeigten sich zuerst seine in dieser Richtung erfolgreichen Bemühungen schon im Jahre 1848, als er die Konstitution der Essigsäure zum Gegenstande der Untersuchung machte. Die altbekannte Säure wurde damals als Hydrat des Komplexes $C_4H_3O_3$ aufgefaßt, wobei die Äquivalente für Kohlenstoff 6, für Sauerstoff 8 angenommen waren. Vom unitarischen Standpunkte aus galt sie als Verbindung von der Äquivalentformel $C_4H_4O_4$; oder atomistisch geschrieben: $C_2H_4O_2$. Auch die Formel im Sinne der neueren Typentheorie $\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}O$, nach der sich Essigsäure vom Wasser ableitet, gab keinen Einblick in die nähere Beschaffenheit des jetzt Acetyl genannten Komplexes C_2H_3O. Kolbe erkannte nun auf Grund seiner bahnbrechenden Arbeiten über die Elektrolyse des essigsauren Natrons und über die Entstehung von Essigsäure aus dem Methylcyanid, daß die Atomgruppe C_4H_3 (nach neuer Schreibweise C_2H_3) die Hälfte ihres Kohlenstoffes mit Methyl verbunden enthält. Er sprach sich dahin aus, daß in dem von ihm als Acetyl bezeichneten Komplex $C_2H_3 . C_2$ „das Glied C_2 ausschließlich den Angriffspunkt der Verwandtschaft für Sauerstoff bildet". Das Methyl spielt darin eine untergeordnete Rolle, weil, wie er damals meinte,

es für die Natur der mit Essigsäure homologen Säuren gleichgültig sei, ob Methyl, Äthyl, Propyl u. a. mit C_2 gepaart sind. Setzen wir statt der Äquivalente in dem Radikal Acetyl Kolbes die Atome ein, so erhalten wir für dasselbe die Formel $CH_3 . CO$, also die gleiche, wie sie heute geschrieben wird. Daß Kolbe an den Äquivalenten festhielt, ist eine bedauerliche Tatsache; denn sein Blick wurde dadurch getrübt. Wenn man aber seine theoretischen Erörterungen in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (seit 1854) oder in einzelnen Abhandlungen liest, so erkennt man klar, daß er mehrere Jahre vor Kekulé zu der wichtigen Folgerung gelangen mußte, das Atom Kohlenstoff als vierwertig zu betrachten. Kekulé sprach diesen wichtigen Satz zuerst aus, während Kolbe die Eigenschaft der Vierwertigkeit dem Kohlenstoffäquivalent C_2 zulegte, wie seine Formeln und Aussprüche unzweideutig erkennen lassen. Auch hier zeigt sich die in der Geschichte der Naturwissenschaften oft vorkommende Erscheinung, daß das befreiende Wort nicht von denen gesprochen wird, deren grundlegende Arbeiten notwendig waren, um zu diesem klaren Ausdruck zu gelangen, sondern von einem andern. Man erinnere sich der bahnbrechenden Arbeiten eines Scheele, Priestley, Cavendish, die der Tat Lavoisiers vorhergehen mußten (s. Abschnitt I).

Kolbe leitete die organischen Verbindungen aus unorganischen ab. Besonders ersprießlich war dieser von ihm eingeschlagene Weg bei Erforschung der Konstitution großer Klassen von Verbindungen, wie von Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, die er von der Kohlensäure $(C_2O_2)O_2$ ableitete. Von den beiden letzteren Gruppen z. B. waren die Methylverbindungen lange bekannt, ihre nähere Konstitution jedoch hüllte sich in Dunkel. Kolbes Formeln brachten hier volle Klarheit, wenn man von dem Mangel ihrer Schreibweise in Äquivalenten absah. Er formulierte nämlich den Aldehyd der Essigsäure: $C_2O_2\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}$, das Aceton: $C_2O_2\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}$; nach ihm waren 2 Sauerstoffäquivalente der Kohlensäure in dem Aceton durch 2 Methyle, im Aldehyd eines durch Methyl, das zweite durch Wasserstoff ersetzt. Für das in der Kohlensäure durch 4 Äquivalente Sauerstoff gesättigte Doppeläquivalent Kohlenstoff nahm er Vierwertigkeit an. Ein Ersatz der Äquivalente durch Atome führt sofort zu den heutigen Strukturformeln:

$$CO\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \quad \text{und} \quad CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

die sich im Sinne Kolbes aus der Verbindung (CO) O ableiten. Der Streit der Meinungen darüber, ob Kolbe oder Kekulé zuerst die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erkannt habe, läßt sich wohl dahin entscheiden, daß man letzterem das Verdienst zuerkennt, zuerst das Kohlenstoffatom als vierwertig bezeichnet zu haben, während Kolbe schon früher diese Eigenschaft dem Doppeläquivalent C_2 zuerkannt hatte.

Kolbes durch eigene Forschungen erweiterter Einblick in die chemische Konstitution bekannter organischer Verbindungen befähigte ihn, auch unbekannte Gebiete mit geistigem Blick zu erschauen und das Bestehen neuer Stoffe

vorauszusehen, ja einige Haupteigenschaften solcher vorherzubestimmen. So gelang ihm eine glänzende Prognose sekundärer und tertiärer Alkohole.

Daß Kolbe zu rechter Zeit durch den Einfluß Franklands, der infolge der ausgezeichneten Untersuchungen über metallorganische Stoffe zu der festen Begründung der Valenzlehre (Seite 62) geführt worden war, zu größerer Klarheit in seinen Vorstellungen geleitet wurde, hat er rückhaltlos anerkannt.

Chemische Strukturtheorie. — Die Ausdehnung der Ansichten über bestimmte Sättigungswerte einzelner Elemente auf das Kohlenstoffatom, dem die Betätigung von 4 Affinitätseinheiten zugeschrieben wurde, hat sofort reichste Früchte getragen. Unabhängig von Kekulé hat der amerikanische Chemiker Couper klar die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms ausgesprochen. Die wichtigen Erörterungen beider fallen in das Jahr 1858. Während Couper den Fehler beging, noch an dem Sauerstoffäquivalent = 8 festzuhalten, wodurch seine Formeln der vollen Klarheit ermangelten, benutzte Kekulé von dieser Zeit ab die richtigen Atomgewichte.

August Kekulé v. Stradonitz, geboren 1829 zu Darmstadt, wirkte mit größtem Erfolge als Dozent in Heidelberg, als Professor in Gent und Bonn, wo er 1896 starb. Sein Hauptverdienst bestand darin, daß er die Frage, wie sich zwei und mehr Kohlenstoffatome miteinander unter Absättigung ihrer Affinitätseinheiten verbinden, eingehend zu beantworten suchte. Er legte so den Grund zu der Lehre von der „Verkettung der Atome" in chemischen Verbindungen, der sogen. „Strukturtheorie", welche nicht ganz zutreffende Bezeichnung von Butlerow vorgeschlagen und bald allgemein angenommen wurde. Während Coupers Formeln an dem oben genannten Fehler krankten, enthielten sie eine Neuerung, die später allgemeinen Beifall gefunden hat; er benutzte nämlich zur Bezeichnung der gegenseitigen Vereinigung von Kohlenstoffatomen unter sich oder mit anderen Atomen Bindungsstriche und schrieb auf diese Weise Strukturformeln (über Coupers Bedeutung siehe die treffliche Abhandlung von R. Anschütz im Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften 1, 219ff.). Kekulé.

Die ausführliche Darlegung der von Kekulé zu klarem Ausdruck gebrachten Strukturlehre ist in dem der organischen Chemie gewidmeten 4. Abschnitt enthalten. Hier, wo ihre Entstehung aus den Vorstufen zu erörtern war, genügt es, die Sätze, in denen der Grundgedanke der gegenseitigen Bindung von Kohlenstoffatomen ausgesprochen ist, wörtlich aus der grundlegenden Abhandlung (Liebigs Ann. Bd. 106, S. 154) anzuführen: „Für Substanzen, die mehrere Kohlenstoffatome enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens durch die Affinität des Kohlenstoffs gehalten wird, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander anlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebensogroßen Teil der Affinität des anderen gebunden wird. Der einfachste und deshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von 2 Kohlenstoffatomen ist nun der, daß eine Verwandtschaft des einen Atoms mit einer des anderen gebunden wird. Von den zweimal vier Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also 2 verbraucht,

um die beiden Atome zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können." —

Kekulé verallgemeinerte nun diesen Einzelfall, indem er die Bindungsverhältnisse einer größeren Zahl von Kohlenstoffatomen erörterte, auch eine „dichtere" Verkettung solcher, z. B. von 2 Atomen unter Austausch von je 2 Affinitätseinheiten annahm. Ferner wurde das Eintreten anderer elementarer Atome in die Kohlenstoffverbindungen im Sinne der gleichen Auffassung von Affinitätsausgleichen besprochen und an Beispielen dargelegt. Es sollte sich zeigen, daß dieser Ausbau der Valenzlehre dauernde Bedeutung gewann und geeignet war, zur Aufklärung schwierigster Verhältnisse sowie zur Erschließung von bisher unerforschten Gebieten zu dienen (siehe namentlich Organische Chemie, 4. Abschnitt).

Aus der auf den letzten Blättern bis zum Anfang des 7. Jahrzehnts geschilderten Entwicklung eines besonderen Zweiges der Chemie geht deutlich die Tatsache hervor, daß die allgemeine Chemie der organischen außerordentlich viel zu verdanken hat. Die wichtige Auffassung von der Valenz der Grundstoffe gewann Klarheit und Halt durch die Forschungen organisch-chemischer Richtung. Die scharfe Erfassung des Begriffs Molekül und seine Beziehungen zu dem Begriff des Atoms und Äquivalents wurde, nachdem Avogadros grundlegende Arbeit in Vergessenheit geraten war, erst angebahnt durch Laurent und Gerhardt, deren organisch-chemische Untersuchungen und daraus gezogenen Folgerungen zu der erwünschten Klarheit führten.

Richtlinien der organisch-chemischen Forschung während der letzten 50 Jahre. — Die kraftvolle Entwicklung der organischen Chemie in diesem Zeitraum ausführlicher zu schildern, erscheint nicht angebracht, da in dem der organischen Chemie gewidmeten 4. Abschnitt die wichtigsten Forschungsergebnisse eingehend dargelegt sind, die aus dem Grund und Boden, dessen Bearbeitung und Pflege wir in Obigem kennen gelernt haben, hervorgegangen sind. Ein kurzer Überblick genügt, um die Hauptrichtungen anzugeben, nach denen sich der gewaltig anwachsende Strom der organisch-chemischen Forschung mit seinen vielfachen Verzweigungen ergossen hat.

Die namentlich von Kekulé entwickelte Strukturtheorie, deren Eigenart in der Auflösung organisch-chemischer Formeln und dem Zurückführen dieser auf die Valenzen der Kohlenstoffatome bestand, hatte sofort eifrige Anhänger gefunden. Als wichtigste Aufgabe, die mit Hilfe dieser Auffassung zu lösen war, galt die Frage nach der chemischen Konstitution von Stoffen selbst verwickeltester Zusammensetzung. Die kühne Hoffnung mancher, durch Strukturvorstellungen Einblick in die räumliche Lagerung der Atome in organischen Verbindungen zu gewinnen, erfüllte sich nicht. Aber der jener Theorie innewohnende Grundgedanke von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome untereinander und mit anderen elementaren Atomen bewährte sich als treffliches Hilfsmittel, die zu unübersehbarer Menge anwachsenden organischen Stoffe nach Klassen und Gruppen zu ordnen. Man erklärte, daß die Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome einfach gebunden, gleich einer offenen Kette mit einfachen Gliedern,

enthalten, etwa nach dem Schema: ⋮C—Ċ—Ċ—C⋮ (die Punkte bedeuten freie Valenzen) einer großen Familie angehören, die als Fettverbindungen bezeichnet wurden, da ihr die Fette und die Fettsäuren angehörten. Die zusammengesetzten Stoffe, in denen man eine doppelte oder dreifache Bindung von Kohlenstoffatomen in einer offenen Kette nach dem Schema Ċ=Ċ—C⋮ oder . C≡C—C⋮ anzunehmen berechtigt war, wurden wegen ihres chemischen Verhaltens als ungesättigte bezeichnet. Endlich nahm Kekulé zyklische Verbindungen an, die eine gewisse Zahl, mit Vorliebe 6 Atome Kohlenstoff in Form einer in sich geschlossenen Kette oder eines Kernes, wie man sagte, enthalten sollten. Das Benzol C_6H_6 war die Muttersubstanz dieser Gruppe, die sich, je mehr man ihr Studium betrieb, in ungeahnter Weise ausdehnte. Nicht nur Gebilde mit mehreren solchen oder ähnlichen Kernen kamen hinzu, wie das Naphtalin, Anthracen und viele Kohlenwasserstoffe, auch andere Elemente, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, konnten sich diesem Kern als integrierende Bestandteile eingliedern, so daß sogen. hetero-zyklische Verbindungen entstanden. Außer Kekulé, der durch Erweiterung seiner in ihren Anfängen oben geschilderten Strukturlehre zu der Benzoltheorie der chemischen Forschung einen außerordentlich wirksamen Anstoß gab, haben in den nächsten Jahrzehnten zahlreiche Forscher an ihrem Ausbau kräftig mitgewirkt. Von ihnen seien einige genannt: v. Baeyer, Butlerow, Claus, Erlenmeyer, Em. Fischer, O. Fischer, Fittig, Graebe, Körner, Ladenburg, Liebermann, V. Meyer, Zincke, denen noch viele andere angeschlossen werden könnten.

Isomerien.

Ein überaus wertvolles Hilfsmittel zur Vertiefung der Strukturlehre und zugleich zur Bestätigung ihrer Brauchbarkeit bot die Erforschung der sich zahlreich mehrenden Isomerien organischer Verbindungen (vgl. S. 35). Die Tatsache, daß vielfach Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Eigenschaften beobachtet wurden, mußte die Frage fast gewaltsam aufdrängen, wie man solche Isomerie durch Annahme einer bestimmten Konstitution erklären könnte. Hier war eine Antwort nur zu geben durch die Erforschung der verschiedenen Beziehungen, in denen die solche isomere Verbindungen zusammensetzenden Atome zueinander stehen. Während zuerst die spärlichen Isomeriefälle ihre Deutung durch sogen. Radikal- oder Strukturverschiedenheit leicht fanden, stellten die zahlreichen Abkömmlinge des Benzols ganz neue Aufgaben, die mit Hilfe der aus Kekulés Benzoltheorie abgeleiteten Forschungen durch Annahme einer „Stellungsisomerie" eine zunächst befriedigende Lösung fanden. Da sich in dem Abschnitt über organische Chemie Näheres gerade über diese wichtige Frage findet, sei auf diesen Teil verwiesen. Das Gleiche gilt von den besonderen Arten der Isomerie, die unter dem Namen der Tautomerie und Desmotropie, der optischen Isomerie und der Stereoisomerie seit 30—40 Jahren bekannt sind und zur Bereicherung des Schatzes, den die organische Chemie im Laufe der Zeit angehäuft hat, stark beitrugen. Zur Einführung in die mit obigen Bezeichnungen zu verbindenden Begriffe mögen hier einige kurze Bemerkungen dienen. Tautomere Verbindungen sind solche, deren chemische Konstitution je nach der Art ihres Verhaltens zu verschiedenen

Tautomerie.

Agenzien durch zweierlei verschiedene Formeln versinnlicht werden kann; unter den gewöhnlichen Bedingungen ist nur die eine Form beständig; aber in einzelnen Fällen ist neuerdings auch die Gewinnung der unbeständigen Modifikation gelungen. Der einfachste Fall, für den C. Laar zuerst den Namen Tautomerie geprägt hat, ist mit der Cyanwasserstoffsäure gegeben (Blausäure), deren Wasserstoffatom einmal mit dem Kohlenstoffatom, das andere Mal mit dem Stickstoffatom verbunden gedacht wird, wobei dann das Kohlenstoffatom zweiwertig wird: $H-C\equiv N$ und $H-N=C$. Die Tautomerie ist wesentlich von den gegebenen Umständen, namentlich Reaktionsbedingungen abhängig. Sehr wichtig hat sich die Erforschung des Acetessigesters und einiger analoger Verbindungen erwiesen, derart, daß das Tautomeriegebiet immer noch bedeutsame Ergebnisse zeitigt.

Stereoisomerie.

Die optische Isomerie muß auf gewisse räumliche Verschiedenheiten im Bau der betreffenden Moleküle zurückgeführt werden. Nur durch unsymmetrische Anordnung der Atome einer Verbindung läßt sich die oft beobachtete Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch Lösungen oder Dämpfe solcher Stoffe erklären. van t' Hoff und gleichzeitig Le Bel hatten die glückliche Idee, in solchen optisch aktiven organischen Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen, d. h. ein solches, dessen 4 Valenzen durch 4 verschiedene Elemente oder Radikale befriedigt sind. Mit Hilfe der weiteren Vorstellung, daß man sich das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraeders denkt, nach dessen Ecken seine 4 Valenzen gerichtet sind, war es möglich, in befriedigender Weise die optische Isomerie der Milchsäuren, auch der verwickelter zusammengesetzten Zuckerarten und vieler anderer Stoffe zu erklären. Man hat seitdem die Richtigkeit des Satzes bestätigen können, daß Verbindungen, die optische Aktivität zeigen, mindestens 1 Atom asymmetrischen Kohlenstoffs enthalten.

Auch die Stereoisomerie hat räumlich verschiedene Anordnung der Atome in sogen. ungesättigten Verbindungen zur Voraussetzung. Hier hat gleichfalls van t' Hoff durch seine Spekulationen außerordentlich anregend gewirkt. In allen Fällen erwiesen sich die Annahmen, die zur Deutung jener Isomerien aufgestellt wurden, als höchst brauchbare Arbeitshypothesen. Weit entfernt davon, den wahren atomistischen Bau organisch-chemischer Verbindungen erklärt zu haben, müssen wir uns mit Hilfsvorstellungen begnügen, die, wie die Atomhypothese selbst, uns in den Stand setzen, Erscheinungen ähnlicher Art unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Wir werden gewiß niemals die Atome selbst erblicken; aber aus ihren chemischen und physikalischen Wirkungen, dem Spiel ihrer Kräfte schließen wir auf ihr Dasein und erteilen ihnen gewisse Funktionen und Formeln, wobei nur stets festzuhalten ist, daß unsere Phantasie diese Gebilde schafft, um die Überfülle von Tatsachen zu meistern.

Um einen Einblick in die überaus verwickelten Verhältnisse zu gewinnen, die das Reich der Myriaden organischer Verbindungen mit sich bringt, mußten im Laufe der Jahrzehnte die mannigfachsten Untersuchungsmethoden geschaffen

werden. Von der mehr und mehr vervollkommneten Analyse ausgehend, die zur Erkenntnis der empirischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Stoffe führt, haben hervorragende Forscher allmählich Wege gebahnt, die den innern Bau der Moleküle erschließen sollten. Besonders zwei Richtungen sind es, auf denen solche Zugänge geschaffen worden sind. Einmal wird versucht, durch geschickt ausgewählte chemische Mittel den Abbau von Verbindungen komplizierter Zusammensetzung so zu erzielen, daß man aus den Spaltstücken einen Rückschluß auf das ursprüngliche Ganze zu ziehen strebt. In unzähligen Fällen hat sich diese Methode, die man als partielle Analyse bezeichnen kann, bewährt. Der entgegengesetzte Weg, der Aufbau durch Synthese organischer Stoffe aus einfacher zusammengesetzten Teilen, übertrifft an Bedeutung den des Abbaues. An der Ausarbeitung synthetischer Methoden haben sich seit Kolbes und Franklands bahnbrechenden Untersuchungen alle namhaften Forscher, die ihre Kräfte der organischen Chemie widmeten, mit Feuereifer beteiligt. So ist es gelungen, Produkte des pflanzlichen wie tierischen Stoffwechsels, ferner Farbstoffe, künstliche Heilmittel und allerhand wertvolle Präparate aus einfacheren Stoffen darzustellen. Die chemische Industrie wurde dadurch fast ins Unbegrenzte erweitert. Der Erfolg solcher Tätigkeit ist aber auch der Wissenschaft zugute gekommen: denn die Erkenntnis der chemischen Konstitution, diese wissenschaftlich höchste Aufgabe, ist in den meisten Fällen erst durch die Synthese der Verbindungen, die in Frage waren, erzielt worden.

Entwicklung der unorganischen Chemie seit 1860. — Wir haben oben bei dem Versuche, die Entwicklung der organischen Chemie bis zum Jahre 1860 zu schildern, gesehen, daß sie schon damals zu hoher Blüte gelangt war und sich dann zu weiterer mächtiger Entfaltung rüstete, die mit wenigen Strichen zu schildern versucht wurde. Jetzt gilt es, ihre ältere, eine Zeitlang zurückgebliebene anorganische Schwester in ihrem Fortschreiten bis zur Gegenwart zu beobachten; dies kann kurz und in großen Zügen geschehen, da im Abschnitt über unorganische Chemie ihr jetziger Standpunkt ausführlich geschildert ist. Um jene Zeit (1860) war schon mit Erfolg der Weg beschritten, dem bedauerlichen Zustand der Unsicherheit in betreff der Atomgewichte ein Ende zu machen. Oben (S. 43ff.) wurde versucht, die Schwankungen, denen das Atomgewichtsystem von Berzelius ausgesetzt war, und die damit verbundenen Gefahren für die Wissenschaft darzulegen. Verschiedene Umstände führten gegen Ende des sechsten Jahrzehnts dazu, an Stelle der Gmelinschen Verbindungsgewichte von Elementen ihre Atomgewichte, und zwar im wesentlichen die schon von Berzelius ermittelten wieder einzuführen. So erhielten denn, um nur einige wichtige Beispiele zu nennen, die folgenden Grundstoffe ihre alten gegenüber den Äquivalenten doppelten Werte: Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Kupfer, Quecksilber u. a.

Wiederherstellung der Atomgewichte.

Den Hauptanstoß zu dieser gesunden Umgestaltung gab eine internationale Versammlung, zu der sich eine große Zahl hervorragender Chemiker nach Karlsruhe im Herbst 1860 begeben hatte. Hier wurde besonders auf Betreiben von Kekulé, Wurtz und Cannizzaro die Frage nach den wahren Atom-

gewichten gründlich erörtert. Wenn auch damals kein unmittelbares Ergebnis, keine allgemeine Annahme der wieder vorgeschlagenen Berzelianischen Atomgewichte erzielt wurde, so war doch die gegebene Anregung kräftig genug, um die allgemeine Einführung und Einbürgerung dieser, im neuen Gewande erscheinenden Atomgewichte zu sichern. Am nachhaltigsten wirkte dazu eine bei jener Versammlung zur Verteilung gelangte Schrift Cannizzaros: „Sunto d'un corso di filosofia chimica", vor allem aber das große Lehrbuch der organischen Chemie von Kekulé, das seit 1859 im Erscheinen begriffen war.

Dank dem Vielen innewohnenden Beharrungsvermögen vollzog sich der Ersatz von Gmelins Verbindungsgewichten durch die Atomgewichte wesentlich erst im Laufe der nächsten zehn Jahre. Nach 1870 hielten nur wenige an der alten Schreibweise der Äquivalentformeln fest. Daß mit deren Beseitigung eine lästige Fessel abgestreift wurde, zeigte die Entwicklung der Chemie schon in den nächsten Jahren auf allen ihren Gebieten. Wenn wir dem Strom der sich mächtig entfaltenden anorganischen Chemie folgen, so erblicken wir als segensreiche Folge der einheitlichen Atomgewichte in Verbindung mit gegeläuterten Vorstellungen über den Valenzbegriff die Entstehung und den Ausbau eines natürlichen Systems der Elemente. Zu dieser allgemein wichtigen Errungenschaft gesellte sich als höchst bedeutsame der mehr und mehr zunehmende Einfluß physikalisch-chemischer Forschungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Wegen der späteren Sonderbehandlung dieser einzelnen Gebiete soll bei der folgenden Darlegung der Nachdruck auf die Entwicklungsgeschichte, auf das Werden und Wachsen der anorganischen und der physikalischen Chemie in dem letzten Halbjahrhundert gelegt werden. Es handelt sich hier nur um die Angabe der wichtigsten Marksteine geistiger Arbeit in den genannten Gebieten.

Entwicklung der Valenzlehre seit 1860. — Für die Ausgestaltung des natürlichen Systems der Elemente ist die Klärung des Begriffes der Valenz von größter Bedeutung gewesen. Die bestimmte Erfassung dieser Eigenschaft von Elementen konnte erst mit der Feststellung einheitlicher Atomgewichte erfolgen. Wie schon dargelegt (S. 64), war man auf dem richtigen Wege, als das Atom Wasserstoff zur Einheit bei der Ableitung der Valenz erkoren wurde. Die einfache Beschreibung der zahlreichen chemischen Tatsachen konnte dann nur dazu führen, den elementaren Atomen eine je nach Zusammensetzung ihrer Verbindungen bestimmte Sättigungskapazität zuzuschreiben. Trotz dieses so klar vorgezeichneten Weges blieb der Entwicklung der Valenzlehre eine ungesunde dogmatische Behandlung nicht erspart, und zwar von sehr gewichtiger Seite. Kekulé trat der natürlichen, von Frankland, Kolbe, Erlenmeyer, Williamson und Wurtz vertretenen Auffassung entgegen, daß zahlreiche Grundstoffe verschiedene Stufen der Valenz betätigen können.

Absolute Valenz. Seine Begründung der Annahme, daß einem jeden elementaren Atom eine absolute oder konstante Sättigungskapazität zukomme, gipfelte in dem Satz, daß diese Eigenschaft eine fundamentale sei, daher ebenso unveränderlich wie die Atomgewichte selbst. Gegen diesen Lehrsatz sprachen aber zahllose

Tatsachen, aus denen sich deutlich ergab, daß durch physikalische Umstände und durch die Art der mit einem gewissen Elemente in Verbindung tretenden Stoffe die Eigenschaften des betreffenden Grundstoffs tiefgreifende Änderungen erfuhren. Man denke an die Bildung zweier Verbindungen von Phosphor mit Chlor: PCl_3 und PCl_5, von denen die letztere bei erhöhter Temperatur in PCl_3 und Cl_2 zerlegt wird. Das Bestehen der beiden berechtigt uns, von einem, je nach den Umständen drei- und einem fünfwertigen Phosphoratom zu sprechen, wenn auch die entsprechende Wasserstoffverbindung PH_5 bisher nicht bekannt ist. Kekulé behauptete nun seiner Hypothese zuliebe, das Atom Phosphor sei stets dreiwertig, die Verbindung PCl_5 sei eine molekulare, aus $PCl_3 + Cl_2$ bestehende; hier pflanzte er in seine erste Hypothese eine neue, nach der es Verbindungen gibt, in denen die sie zusammensetzenden Stoffe zum Teil durch andere Kräfte als die in den atomistischen Verbindungen wirksamen zusammengehalten werden. Die gleiche Annahme machte er für Verbindungen des Stickstoffs; z. B. bezeichnete er das Chlorammonium NH_4Cl, in dem naturgemäß das Stickstoffatom als fünfwertig wirkend anzusehen ist, als eine molekulare Verbindung $NH_3 + HCl$, weil sie bei hoher Temperatur in diese ihre Komponenten zerfällt. Aber auch bei Verbindungen des Phosphors, die nicht beim Erhitzen in ihre Komponenten zerfallen, nimmt Kekulé Dreiwertigkeit an, z. B. bei dem Phosphoroxychlorid $POCl_3$, und setzt willkürlich eines der drei Atome Chlor in Bindung mit Sauerstoff $P-O-Cl$. Wenn Kekulé ferner das Schwefel-
Cl_2
atom für absolut zweiwertig hielt, das ja nach der Annahme einer je nach den Umständen wechselnden Valenz auch vier- und sechswertig wirken kann, so beachtete er dabei nicht den durch die elektrochemische Natur bedingten Einfluß der mit dem Schwefel in Verbindung tretenden Atome. Der Schwefelwasserstoff H_2S zeigt die Zweiwertigkeit des Schwefelatoms dem Wasserstoff gegenüber an, während die Sauerstoffverbindungen des Schwefels SO_2 und SO_3 seine Vier- und Sechswertigkeit dem Sauerstoff gegenüber folgern lassen, gemäß den Formeln: $S\langle^{O}_{O}$ und $O=S\langle^{O}_{O}$. Hier versagte Kekulés Hypothese von den molekularen Verbindungen gänzlich. Er mußte zu der höchst willkürlichen Annahme schreiten, daß die Sauerstoffatome unter sich zusammenhängen, also die als falsch erkannten Formeln: und aufstellen. Zur Rettung der konstanten Valenz für das Jod als ein einwertiges Element benutzte er das gleiche Hilfsmittel und kam zu höchst unwahrscheinlichen Formeln, z. B. für das Überjodsäureanhydrid J_2O_7 zu der folgenden:

$$J-O-O-O-O-O-O-O-O-J.$$

Diese mit vielen Tatsachen nicht im Einklang stehenden Deutungsversuche hatten nur bei wenigen, und auch hier nur vorübergehenden Erfolg. Die meisten Chemiker hielten sich an die aus den mannigfachsten Beobachtungen zwanglos abgeleitete Lehre von der wechselnden Valenz, die besonders klar von dem schwedischen Chemiker Blomstrand in seinem Buche „Chemie der Jetztzeit“

(1869) vorgetragen wurde. Sie war nichts anderes als ein abgekürzter, scharfer Ausdruck der Tatsachen.

Die Frage nach der Natur von Einzelvalenzen der Atome wurde nur hin und wieder von spekulativen Köpfen berührt. In neuerer Zeit hat man erkannt, daß die einfach formale Auffassung der von den Elementaratomen betätigten Einzelvalenzen nicht genügt, um gewisse Tatsachen zu erklären. Auf die geistvollen Versuche, durch Annahme von Maximalvalenzen, sowie von Partial- und Nebenvalenzen, von Valenzlinien das Bestehen und das chemische Verhalten gewisser Verbindungen zu erklären, Versuche, die sich an die Namen Abegg, Kauffmann, Thiele, Werner u. a. knüpfen, kann hier nur hingewiesen werden.

Natürliches System der Elemente.

Systematik der Elemente auf Grund ihrer Valenz. — Man kann sagen, daß die Valenzlehre schon auf ihren ersten Entwicklungsstufen die anorganische wie organische Chemie reich befruchtet hat dadurch, daß die bessere Erkenntnis der Konstitution chemischer Verbindungen mit Hilfe solcher Vorstellungen angebahnt und erzielt wurde. Auch für die Systematik der Grundstoffe hat die Valenzlehre gute Früchte gezeitigt, indem sie naturgemäß zur Zusammenfassung solcher zu Gruppen nach der gleichartigen Sättigungskapazität leitete. Schon in früherer Zeit hatte man chemisch ähnliche Elemente zu natürlichen Familien vereinigt. Das klassische Beispiel Franklands, die Gruppen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, war schon erwähnt worden. Die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, ebenso die Metalle der alkalischen Erden, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, die nach der Bildung von Sesquioxyden der Formel Me_2O_3 zusammen gehörenden Metalle Aluminium, Chrom, Eisen, die dem Schwefel analogen Elemente Selen und Tellur u. a. m. wurden schon lange Zeit gruppenweise in Lehrbüchern behandelt. Hierbei war frühzeitig aufgefallen, daß die Atomgewichte der zu einer Familie vereinten Grundstoffe gewisse Zahlenregelmäßigkeiten aufwiesen. Der Unterschied der Werte für die Glieder der Gruppe von Alkalimetallen ergab sich = 16 für Li 7, Na 23, K 39; Döbereiner, der wohl zuerst auf solche Zahlenabstände nachdrücklich hinwies, nannte derartige Gruppen, deren er mehrere annahm, Triaden. Dieselbe Differenz zeigte sich zwischen Sauerstoff und Schwefel = 16 : 32, die annähernd gleiche bzw. vielfache Differenz in der Stickstoffgruppe, usw. Hier wurde der Trieb wach, solche zahlenmäßig gestützte Tatsachen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen. Die Proutsche Hypothese, nach der die Atomgewichte sämtlicher Elemente Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sein sollten (S. 36), lebte in veränderter Form auf, jedenfalls mit dem Grundgedanken, daß alle Elemente auf einen Grundstoff, eine Urmaterie zurückgeführt werden könnten.

Periodisches System.

Alle diese Bestrebungen fanden klarer als zuvor im Laufe des siebenten Jahrzehntes, seit 1864, einen bestimmten Ausdruck in einer natürlichen Anordnung der Elemente, die sich ergab, als man letztere nach der Größe ihrer Atomgewichte aneinanderreihte und ihr chemisches sowie physikalisches Verhalten aufmerksam miteinander verglich. Da ergab sich eine periodische Wiederkehr

von Eigenschaften, die eine Gruppierung der Elemente zu Perioden und zu Familien ermöglichte. Abgesehen von schwachen Anläufen in dieser Richtung, die sich an die Namen Chaucourtois' und Newlands knüpfen, ist es Lothar Meyer (1830—1895) gewesen, der zuerst in seiner 1864 erschienenen Schrift „Moderne Theorien der Chemie" eine Abhängigkeit wesentlicher Eigenschaften der Elemente von der Größe ihrer Atomgewichte nachgewiesen hat. Er vermochte damals 28 Elemente, deren Atomgewichte als sicher bestimmt galten, in 6 natürliche Gruppen anzuordnen und gewisse Beziehungen dieser untereinander nachzuweisen. Waren hier auch nur Anfänge zu einer systematisch wertvollen Betrachtungsweise geboten, so lag doch in seinen Darlegungen der Keim zu wichtigsten Dingen, die bald zur Entwicklung kommen sollten. Ein im Jahre 1868 von Lothar Meyer verfaßter Entwurf, abgedruckt in Ostwalds Klassikern Nr. 66, umfaßt schon 52 Elemente, die im Sinne des in den folgenden Jahren von ihm und von Mendelejeff ausgebauten periodischen Systems geordnet waren. Der letztere russische Forscher hat offenbar von dem früheren Vordringen seines deutschen Fachgenossen in dem gleichen Gebiete nichts gewußt, als er seine umfassende, inhaltreiche Arbeit: „Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente" im Jahre 1869 in russischer Sprache veröffentlichte (deutsch in Liebigs Ann. Suppl.-Band 8, S. 133 ff.). Kurz nach Veröffentlichung der russischen Abhandlung erschienen Lothar Meyers ausführliche Untersuchungen: „Die Natur der chemischen Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte" (Liebigs Ann. Suppl.-Band 7, S. 354).

Beide Männer haben also die überaus wichtige und fruchtbare Vorstellung von den periodischen Beziehungen zwischen Atomgewichten und Eigenschaften der Elemente erfaßt und entwickelt. Man kann sich denken, daß sie zu solcher Erkenntnis durch die Wahrnehmung gelangt sind, daß die Eigenschaften einer Reihe von nach der Größe ihrer Atomgewichte geordneten Elementen scheinbar regellos wechseln, bis bei einem Elemente plötzlich fast sprungweise das physikalische wie chemische Verhalten dem Verhalten des die Reihe eröffnenden Grundstoffes wieder ähnlich wird. Das dann folgende Element ist nun dem entsprechenden der ersten Reihe analog, und so fort; es zeigt sich also, daß eine zweite Periode nach Ablauf der ersten begonnen hat. Dies wiederholt sich dann bei einer dritten und vierten usf. Geht man z. B. von dem leichtesten Alkalimetall Lithium aus, so hat man folgende Reihe von bekannten Elementen, die nach der Größe ihrer Atomgewichte angeordnet sind:

Li	Be	Bo	C	N	O	F
7	9,1	11	12	14	16	19
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl*
23	24	27	28	31	32	35,3

* Die oben gebrauchten Atomzeichen sind für den Leser meist verständlich; für einige zuvor noch nicht gebrauchte seien die Namen angegeben: Be = Beryllium, Bo = Bor, Al = Aluminium, Si = Silicium.

Die Eigenschaften der ersten 7 Grundstoffe (1. Periode) ändern sich vom elektropositiven Lithium bis zum stark elektronegativen Fluor, um dann in den folgenden 7 Gliedern der zweiten Periode, deren erstes das elektropositive Natrium ist, einen ganz ähnlichen Wechsel zu zeigen. Den größten Gegensatz zeigt wieder das Endglied der Periode, dessen Nachfolger die chemisch und physikalisch entgegengesetzten Eigenschaften aufweist; so folgt weiter dem stark elektronegativen Chlor das Kalium von stärkst elektropositivem Charakter, und so fort.

Wie jedes Glied einer Periode von dem folgenden sich in elektrochemischer Hinsicht unterscheidet, indem stufenweise vom ersten elektropositiven allmählich ein Übergang zum letzten elektronegativen stattfindet, so zeigt auch die Valenz der einzelnen einer Periode angehörenden Elemente einen stufenweisen Wechsel. Betrachten wir die erste Periode mit dem einwertigen Lithium an der Spitze, so folgen diesem das zweiwertige Beryllium, das dreiwertige Bor, der vierwertige Kohlenstoff. Die Verbindungen dieser vier Elemente mit einwertigem Chlor mögen als Beispiel für die genannten Sättigungswerte dienen:

$$Li\,Cl,\ Be\,Cl_2,\ Bo\,Cl_3,\ C\,Cl_4.$$

Nimmt man für die folgenden drei Grundstoffe der ersten Periode ihre Wasserstoffverbindungen NH_3 OH_2 FH zum Maßstab der Valenz, so ergibt sich klar ein schrittweiser Abfall ihrer Sättigungskapazität. Die gleiche Regelmäßigkeit im Wechsel dieser wichtigen Eigenschaft kommt bei der zweiten Periode deutlich zum Vorschein. Die Verbindungen dieser 7 Elemente mit einwertigem Chlor:

$$Na\,Cl,\ Mg\,Cl_2,\ Al\,Cl_3,\ Si\,Cl_4,\ P\,Cl_3,\ S\,Cl_2,\ Cl\,Cl$$

zeigen wieder das Ansteigen der Valenz von 1 bis 4, dann deren Rückgang auf 1. Daß hier kein Zufall, sondern eine wunderbar einfache Regelmäßigkeit waltet, liegt auf der Hand.

Wie das elektrochemische Verhalten der Elemente periodisch dem Wechsel unterworfen ist, so erscheinen auch andere physikalische Eigenschaften der Grundstoffe in periodischer Abhängigkeit von ihrem Atomgewichte, also von der Stellung der Elemente im System. Dies gilt vom thermochemischen Verhalten, von dem spezifischen Gewichte, von der Kristallform und anderen Eigenschaften.

Die Glieder, welche in den einzelnen Perioden chemisch und physikalisch einander ähnlich sind, bilden eine Familie oder natürliche Gruppe. So gehören Lithium und Natrium einer Familie an, der sich noch das Kalium, Rubidium, Cäsium einordnen.

Die Erkenntnis, daß die Elemente in bestimmte Perioden eingeteilt werden können, fand in dem Satze ihren prägnanten Ausdruck, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Jeder wahre Grundstoff muß also in dem natürlichen System seinen ganz bestimmten Platz haben, der durch die Größe seines Atomgewichtes gegeben ist. In erster Linie mußten nun die Atomgewichte der Elemente, bezogen auf eine bestimmte Einheit, eindeutig ermittelt sein, wenn man ihnen den richtigen ihnen zukommenden Platz anweisen wollte.

Hier zeigte sich nun der Nutzen und die Anwendbarkeit des neuen Systems, das zur Voraussetzung die Bestimmung einheitlicher Atomgewichte hatte, bald in überraschender Weise. War nämlich das Atomgewicht eines Elementes falsch bestimmt, oder hatte man dafür, wie so oft bei den Äquivalentgewichten geschah, die Hälfte des richtigen Wertes angenommen, so mußte sich bald zeigen, daß dem betreffenden Elemente nach seinen Eigenschaften eine andere Stelle im System zukomme, als die nach seinem unrichtigen Atomgewicht ihm zuerteilte. Der Sauerstoff z. B. mit dem Äquivalentgewicht 8 stellt sich zwischen die elektropositiven Metalle Lithium (7) und Beryllium (9,1), das Calcium mit dem früheren Werte 20 kam zwischen Fluor (19) und Natrium (23) zu stehen, wohin keines von beiden paßt. Besonders wertvoll war die von dem natürlichen System geleistete Hilfe in den Fällen, in denen verschiedene Werte für das Atomgewicht eines Elementes ermittelt waren: So lagen für das Antimon Zahlen vor, die zwischen 120 und 129 schwankten. Mit der letzteren wäre ihm der Platz zwischen dem negativen Jod (126,9) und dem positiven Cäsium (133) zugefallen, während der niedrigste Wert (120) sich als richtig erwiesen hat, da hiermit das Antimon im System dem Zinn (119) folgt und sich so, als zur Familie des Stickstoffs, Phosphors, Arsens gehörig, an die richtige Stelle setzt. Auch dann, wenn man über den Grad der Valenz eines Elementes im unklaren war, konnte die Frage nach seinem Platz schnell eine Entscheidung finden: dem Beryllium z. B. wurde, da man es längere Zeit als dem Aluminium analog für dreiwertig hielt, das Atomgewicht 13,65 beigelegt, mit dem es seinen Platz zwischen Kohlenstoff (12) und Stickstoff (14) gehabt hätte, wohin es gar nicht paßt. Noch ehe durch den Versuch seine Zweiwertigkeit erwiesen war, hatte man diese aus dem Umstand abgeleitet, daß es durch solche Annahme ein seinen Eigenschaften entsprechendes Atomgewicht 9,1 ($= \frac{2}{3} \cdot 13{,}65$) erhielt, denn nun hatte es als zweiwertiges Metall seinen richtigen Platz zwischen dem einwertigen Lithium und dem dreiwertigen Bor (s. oben).

Noch augenfälliger trat die Bedeutung sowie die Verwendbarkeit des periodischen Systems dadurch zutage, daß Elemente, die im Laufe der letzten Jahrzehnte aufgefunden wurden, nicht nur ihren bestimmten Platz, der bis dahin unbesetzt war, erhielten, sondern daß schon vor ihrer Entdeckung für solche zu erwartende Neulinge annähernd die Größe des Atomgewichtes, ja sogar das chemische Verhalten in großen Zügen angegeben wurde. Mendelejeff war es besonders, der sich mit solchen in hohem Maße überraschenden Prognosen glücklich erwies. Ohne näher auf dieses reizvolle Problem einzugehen, sei nur erwähnt, daß die Einordnung von 3 Elementen, deren Entdeckung in die Zeit zwischen 1875 und 1885 fiel, nämlich des Scandiums, Galliums und Germaniums, in die vorhandenen Lücken des Systems glänzend gelang.

Weitere Aufgaben der anorganischen Chemie. — Daß für die Entwicklung der gesamten anorganischen Chemie das natürliche oder periodische System der Elemente von größter Bedeutung gewesen ist, läßt sich aus der obigen Darstellung schon ersehen. Vor der Aufstellung und Anwendung dieses Systems hatte die denkwürdige Erfindung der Spektralanalyse

(1859), die sich an die Namen Bunsen und Kirchhoff knüpft, dem Gebiete der anorganischen Chemie reichste Früchte gebracht. Neue Elemente, die früher übersehen waren, wurden nun der Forschung zugänglich gemacht: die zu den Alkalimetallen gehörigen, das Rubidium und Cäsium, ferner das Indium, Thallium u. a. Das mit dem natürlichen System gewonnene Hilfsmittel erwies sich hier sofort wirksam und befruchtete die Untersuchungen der folgenden Jahrzehnte. Als Hauptaufgabe der anorganischen Chemie galt nun die gründliche Erforschung und Bearbeitung einzelner bisher vernachlässigter Elemente sowie ihrer Verbindungen, und hier betätigten sich die namhaftesten Forscher. In der Tat war noch ein reiches Arbeitsfeld zu bebauen, dessen Pflege lange Zeit vernachlässigt worden war. Die Chemie der in der Natur selten vorkommenden Elemente stellte in wissenschaftlicher sowie technischer Richtung dem Forscher manche bedeutsame Aufgabe.

So leistungsfähig sich das natürliche System erwiesen hatte, so konnte es doch nicht alle durch die neuen Beobachtungen angeregten Fragen in befriedigender Weise beantworten. Für manche der neu aufgefundenen Stoffe, die als Elemente angesprochen wurden, schien sich in dem so schön eingerichteten Bau kein Platz mehr zu finden. Auch für schon länger bekannte Metalle, zumal solche, die unter sich ähnlich sind und deren Atomgewichtswerte nahe beieinander liegen, wie für die Gruppen der Palladium- und der Platinmetalle u. a., entstanden gewisse Schwierigkeiten, sie befriedigend im System unterzubringen.

Edelgase. Eine Gruppe von Elementen, die, lange übersehen, erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckt und erforscht wurden, hat das Interesse aller naturwissenschaftlichen Kreise erregt, zumal diese gasigen Stoffe in der uns umgebenden Atmosphäre, die man so sorgfältig durchforscht zu haben glaubte, enthalten sind. Ramsay, angeregt durch voraufgehende wichtige Beobachtungen Rayleighs, gelang es, im Verein mit diesem durch Beseitigung der bekannten Gemengteile der Luft, Sauerstoff und Stickstoff, aus dem verbleibenden Reste ein Gas zu isolieren, das er Argon nannte. Das neue Element erwies sich unfähig, mit anderen Grundstoffen, selbst den chemisch wirksamsten, Verbindungen einzugehen. Weitere Versuche mit verflüssigter Luft, die nach Verdunsten der leichtesten flüchtigen Bestandteile, des Sauerstoffs und Stickstoffs, einen an Argon reichen Rest hinterläßt, führten Ramsay durch gründliche Untersuchung des letzteren zur Entdeckung neuer Elemente, die er Krypton, Neon, Xenon nannte, und die selbst nur in winzigen Mengen der Atomsphäre angehören. Sie sind ebenso wie das Argon chemisch völlig unwirksam, bilden also mit diesem eine natürliche Familie „nullwertiger" Grundstoffe und können als eine neue Gruppe dem periodischen System eingereiht werden.

Zu diesen, Edelgase genannten Elementen gesellte sich noch das Helium, dessen Spektrum schon lange vor der irdischen Entdeckung seine Anwesenheit in der Sonnenatmosphäre verraten hatte. Die Beziehungen dieses Grundstoffes zu dem in neuester Zeit entdeckten Radium erhöhen gewaltig das Interesse an den Forschungsergebnissen, die damit eine nie gekannte Tragweite erhalten.

Über das Wesen und die Bedeutung aller dieser, insbesondere der mit radioaktiven Elementen durchgeführten Forschungen sind die Abschnitte Anorganische und Physikalische Chemie nachzuschlagen.

Bedeutung der physikalischen Chemie für die anorganisch-chemische Forschung. — Alle im größeren Stile ausgeführten anorganischen Untersuchungen der letzten Zeit haben durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden eine bedeutende Vertiefung erfahren und an innerem Gehalt gewonnen. Es ist daher angezeigt, diese mächtige Förderung, die von dem zwischen Chemie und Physik gelegenen Grenzgebiete ausgegangen ist, hier zu berühren. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Beschäftigung mit dem periodischen System der Elemente zur Belebung solcher physikalisch-chemischer Forschungen stark bei- getragen hat. Die Abhängigkeit physikalischer wie chemischer Eigenschaften der Elemnete von deren Stellung im System mußte notgedrungen zu Forschungen nach jener Richtung hin führen. Aber schon viel früher hatte man Anknüpfungspunkte zwischen den beiden Forschungsgebieten gefunden. Lavoisiers kalorimetrische Arbeiten, die von Dulong und Petit über spezifische Wärme der Elemente, ferner Untersuchungen, die sich mit dem spezifischen Gewicht der Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen befaßten, von Gay Lussac, später H. Kopp und anderen brachten mancherlei Aufschlüsse, zum Teil lehrten sie wichtigste Beziehungen kennen zwischen den physikalischen Konstanten und den Atomgewichten bzw. Molekulargewichten der Stoffe. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts mehrten sich dann die wertvollen Arbeiten physikalisch-chemischer Richtung, die fast nur die anorganische Chemie berührten: G. H. Heß wird zum Begründer der Thermochemie, freilich als solcher erst viel später anerkannt, Bunsen erschließt durch elektro- und photochemische Forschungen, namentlich durch die Spektralanalyse, große, neue Gebiete, nicht nur im irdischen Bereiche, auch in fernsten Welträumen, und wird so zum Begründer einer Astrochemie.

Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Einige der wichtigsten Erfolge, die der physikalisch-chemischen Forschung zu verdanken sind, mögen hier genannt werden. Die Ermittelung der Dichten von Gasen und Stoffen, durch vervollkommnete Methoden ermöglicht, führte nicht nur, wie wir sahen (S. 36), zur Erkenntnis der wahren Molekulargewichte von Elementen und Verbindungen, sondern auch zur Erforschung der Dissoziationserscheinungen; sie dienten ferner zur festeren Begründung der so fruchtbar gewordenen kinetischen Gastheorie. St. Claire Deville hat den Namen Dissoziation geprägt für die mit zunehmender Temperatur gesetzmäßig wachsende Zerlegung von Gasen oder Dämpfen in einfachere Bestandteile, die sich bei abnehmender Temperatur wieder zu den ursprünglich vorhandenen Verbindungen vereinigen. Die so fruchtbare Lehre vom chemischen Gleichgewicht hat sich aus diesen und ähnlichen Tatsachen entwickelt. Die einfachen Beobachtungen Gay Lussacs über Volumenregelmäßigkeiten bei Gasen haben auf diese Weise neue Wissenszweige erschlossen.

Dissoziation.

Die Studien mit flüssigen Stoffen sowie mit Lösungen bei deren Übergang in den festen oder gasigen Zustand und in elektrochemischer Hinsicht, also

Elektrolytische Dissoziation.

Untersuchungen, die durch physikalische Hilfsmittel und Methoden ermöglicht wurden, sind für die Chemie außerordentlich fruchtbar geworden. Aus der daraus abgeleiteten Theorie der Lösungen, die unauflöslich mit den Namen van't Hoffs und Arrhenius' verknüpft ist, zieht die chemische Forschung seit nahezu drei Jahrzehnten reichsten Nutzen. Neue Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte von Stoffen ergaben sich daraus und wurden zu unentbehrlichen Hilfsmitteln des Chemikers. Die Elektrolyse gewann neues Leben durch einfache Deutung ihrer Ergebnisse, die mehr und mehr der mathematischen Behandlung zugänglich wurden. Besonders wichtig war die Befruchtung der chemischen Verwandtschaftslehre durch diese neue Auffassung.

Verwandtschaftslehre.

An diesem uralten Problem haben sich bedeutendste Forscher versucht. Nach dem verfrühten Anlauf Berthollets, das Gesetz der Massenwirkung zur Erklärung der chemischen Affinität heranzuziehen (1803), suchte man mit verschiedenen Hilfsmitteln der Lösung der Frage näherzukommen, wie die Erscheinungen der Verwandtschaft zu erklären seien. Nacheinander wurden die Elektrochemie, die Thermochemie ins Feld geführt, offenbar in dem dunklen Gefühl einer innigen Wechselbeziehung zwischen chemischer Energie und den Elektrizität und Wärme genannten Energieformen. Mehr und mehr drang die Lehre von der Wechselwirkung aller Naturkräfte, die sich dann zur neuen Energetik formte, in die Chemie ein und befruchtete in erster Linie die anorganischen Gebiete.

Von den verschiedenen Energieformen, die sich bei chemischen Vorgängen äußern, hat auch in neuerer Zeit die elektrische größte Bedeutung gewonnen und behalten. Das jüngste Ergebnis physikalischer Forschung, die Elektronenlehre, wird auch für die theoretische Chemie verwertet und scheint geeignet zu sein, zur Erklärung vieler Erscheinungen erfolgreich dienen zu können. So hat die Erforschung der merkwürdigen Strahlengattungen, die ein ganz neues Gebiet ausmachen, der Chemie außerordentlich wichtigen Wissensstoff zugeführt (siehe radio-aktive Stoffe).

Die Wirkungen der Lichtenergie auf Stoffe, sowie das Verhalten des Lichtes im allgemeinen bei seinem Durchgang durch Substanzen verschiedenster Art, haben zahlreiche Forscher beschäftigt. Auch hier sind große Erfolge errungen worden; man denke an die der Photochemie, an die Arbeiten über das optische Drehungsvermögen, das Brechungsvermögen und deren Beziehungen zu der chemischen Zusammensetzung der zur Untersuchung gelangenden Stoffe.

Das unerschöpfliche Gebiet der physikalischen Chemie konnte durch obige Darlegungen nur in flüchtigen Strichen, die seine Entwicklung andeuten, gezeichnet werden. Es galt hier, auf den großen umgestaltenden Einfluß hinzuweisen, den die physikalisch-chemische Forschung auf die anorganische Chemie ausgeübt hat.

Die organische Chemie hat sich bisher nur in einzelnen Teilen der physikalisch-chemischen Durchdringung zugänglich gezeigt; aber gerade zur Lösung der wichtigsten Frage der organischen Chemie, der nach der chemischen Konstitution ihrer Stoffe, hat sich diese Forschungsrichtung schon sehr förder-

lich erwiesen (vgl. z. B. optische Aktivität und Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff, ferner spektrometrische, auch thermochemische Untersuchungen in dem Abschnitt über organische und physikalische Chemie).

Da die physikalische Chemie mit ihren Methoden auch Gebiete der angewandten Chemie, der Physiologie, der Technik und Agrikulturchemie durchdrungen und bereichert hat, ist für sie die zusammenfassende Bezeichnung „Allgemeine Chemie" vorgeschlagen worden. War in früheren Jahrhunderten die Physik als ehrfurchtgebietende ältere Schwester der Chemie für diese vorbildlich, so hat sich jetzt ein inniger Bund zwischen beiden gebildet, indem jede der anderen treue Helferin geworden ist.

Schlußbemerkung.

Aus der in diesem Abschnitte versuchten Darlegung des Werdeganges der Chemie in den letzten hundert Jahren hat sich klar ergeben, daß diese Entwicklung im Zeichen und unter dem dauernden Einfluß der Atomlehre erfolgt ist. Die atomistische Auffassung beherrscht nicht nur die reine Chemie und alle die mit ihr zusammenhängenden Gebiete, auf welche chemische Verhältnisse Anwendung finden; sie hat auch mehr und mehr in der Physik festen Boden gefaßt und dient erfolgreich zur Aufklärung schwierigster Fragen. So haben wir denn für die wichtigsten Gebiete der exakten Naturwissenschaften ein Zeitalter der Atomlehre, deren im Laufe der letzten Jahrzehnte bewiesene Entwicklungsfähigkeit ihre weitere Ausgestaltung und den heilsamen Einfluß atomistischer Betrachtungsweise auf alle naturwissenschaftlichen Probleme verbürgt.

Literatur.

Das Studium der Entwicklung der Chemie seit Robert Boyle und namentlich seit Lavoisier wird durch eine Reihe von Werken erleichtert, die sich die Aufgabe gestellt haben, die Geschichte dieser Wissenschaft darzulegen. Für die älteren Zeiten ist die in 4 Bänden 1843—1847 erschienene „Geschichte der Chemie" von H. Kopp (bei Vieweg) an erster Stelle zu nennen. In seiner 1873 durch die historische Kommission bei der königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit" hat er besonders eingehend das Jahrhundert chemischer Forschung seit Lavoisier behandelt. Auch seine „Beiträge zur Geschichte der Chemie" enthalten die kritische und geschichtliche Darlegung wichtiger chemischer Probleme.

Der Werdegang der Chemie seit Lavoisier ist sehr gründlich in A. Ladenburgs „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart" (4. Auflage) geschildert. Ferner sei auf das Werk „Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart" (3. Auflage 1905) von dem Verfasser obiger Abschnitte hingewiesen.

Höfers „Histoire de chimie" enthält manche wertvolle Einzelheiten, ist aber nicht umfassend genug, auch nicht gleichmäßig bearbeitet. Noch mehr gilt dies von den sehr einseitig gehaltenen Werken Dumas', Jagnauxs und anderer französischer Schriftsteller.

Einige wichtige Einzelschriften, die auf die Entwicklung der Chemie Einfluß gehabt haben, sind im Texte angeführt worden. Für die gründliche Kenntnis der Entwicklung der Elektrochemie ist Wilh. Ostwalds großes Werk „Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre" (Leipzig 1896) wichtig. Von den periodisch erschienenen Werken sind die „Jahresberichte" von Berzelius, viele Bände von „Liebigs Annalen", sowie manche Jahrgänge der „Zeitschrift für Chemie", die seit 1872 aufgehört hat zu erscheinen, für die Geschichte chemischer Anschauungen und Fortschritte besonders wichtige Quellen.

DRITTER ABSCHNITT.

ANORGANISCHE CHEMIE.

Von

C. Engler in Karlsruhe und Lothar Wöhler in Darmstadt.

Allgemeiner Teil.

Chemische Verbindung; Gemenge; Lösung. Alles Stoffliche besteht aus chemischen Verbindungen, ihren einfachsten Bestandteilen, den Elementen, und aus Gemengen dieser beiden Stoffklassen. Ein Gemenge ist nicht homogen, in ihm sind die einzelnen Bestandteile durch ihre physikalischen Eigenschaften — Farbe, Glanz, Härte, spez. Gewicht, Kristallform, Magnetisierbarkeit, Dampfdruck usw. — als solche noch erkennbar, in einer Verbindung nicht mehr, sie ist durchaus homogen.

Alles Stoffliche enthält chemische Energie, dank deren sich die Verwandtschaft der Stoffe zueinander äußert, und die sich bei chemischer Umwandlung in einfachere oder kompliziertere Stoffe offenbart, d. h. sich ändert. Die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind Funktionen des Energieinhalts.

Wird die feine Verteilung der Bestandteile in einem Stoffgemenge besonders groß, so fällt für den sonst nur verschwindend kleinen Betrag der Oberflächenenergie der Zuwachs an Oberfläche ins Gewicht, und damit ändern sich also mehr oder weniger die physikalischen Eigenschaften der Stoffe auch im Gemenge. Dies ist besonders zutreffend für die kolloiden Lösungen oder Sole, welche ungewöhnlich feine Suspensionen der Stoffe in einem Lösungsmittel darstellen. Ein durchsichtiges klares Sol von rotem Gold oder braunem Platin kann man beispielsweise herstellen durch Zerstäuben von Metall zwischen den Elektroden des Lichtbogens unter Wasser. Ihre auffallende Farbenverschiedenheit von kompaktem Metall ist nur durch die Verteilung bewirkt. Weiß man doch, daß schon durch starkes Verreiben im Mörser die braunviolette Malerfarbe „Caput mortuum" zu rotgelbem Eisenoxyd wird, rotes Quecksilberoxyd sich beim Verreiben in gelbes verwandelt. Zudem lassen die Metallteilchen der genannten Hydrosole sich auch leicht als solche bei starker Beleuchtung erkennen durch die seitliche Ablenkung eines intensiven Lichtbündels: das sogenannte Tyndallphänomen.

Ein Schritt weiter in der Verteilung führt zu den wahren Lösungen. Auch in ihnen liegt nur eine sehr weitgehende Verteilung eines Stoffes im Lösungsmittel vor, es ist in letzter Linie ebenfalls ein inhomogenes System, wie man daran erkennen kann, daß sich nach Versuchen von Lobry de Bruyn

z. B. aus einer ungesättigten Glaubersalzlösung durch starke Zentrifugalwirkung ein großer Teil des Salzes als feste kristallisierte Substanz ausschleudern läßt, so daß sich der Unterschied im spez. Gewicht im Vergleich zum Lösungsmittel auch in der anscheinend homogenen Lösung betätigt. Durch diese besonders weitgehende Verteilung aber, oft allerdings auch zugleich durch eine Anlagerung von Lösungsmittel, werden die physikalischen Eigenschaften der gelösten Stoffe sehr stark verändert, wie die Farbe, das spez. Gewicht, der Dampfdruck usw. zeigen. Sie unterscheiden sich von einer chemischen Verbindung mit dem Lösungsmittel dann nur noch durch den Mangel eines konstanten Gewichtsverhältnisses zwischen den reagierenden Atomen beider oder richtiger der Summe ihrer Atome, wie sie die Molekeln einer chemischen Verbindung der reagierenden Stoffe darstellen. Man nennt dies sprungweise sich ändernde atomare Verhältnis der einwirkenden Reagenzien, wie es in einer chemischen Verbindung vorliegt, stöchiometrisch. So vereinigt sich von wasserfreiem Glaubersalz ein Molekulargewicht in Grammen (1 Mol), d. s. 142 g, mit 10 Mol Wasser, d. s. 10×18 g $= 180$ g, zu homogenen monoklinen Kristallen einer chemischen Verbindung und ebenso mit 7 Mol Wasser, d. s. 126 g, zu homogenen Kristallen eines anderen Stoffes, nicht aber z. B. mit 8 oder 9 Mol, d. s. 144 g bzw. 162 g, oder gar einem beliebigen andern Wert zwischen 0 und 180 g, während eine Lösung innerhalb der Sättigungsgrenze in allen Verhältnissen ein homogenes System bildet. Nur in einer chemischen Verbindung sind also die Bestandteile stets in konstantem atomistischen Verhältnis oder einfachen Multiplen desselben vorhanden gemäß dem Daltonschen Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen (vergl. II. Abschnitt).

Konst. Proportion.

Element; Atom- und Molekulargewicht. Infolge Zerlegung einer chemischen Verbindung, z. B. beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch geschmolzenes Kochsalz, erhält man an den beiden Elektroden die einfacheren Bestandteile, das Natriummetall kathodisch (am negativen Pole), das Chlorgas anodisch (am positiven Pole). Man bezeichnet eine Zerlegung in einfachere Stoffe als Analyse, worunter man jetzt freilich auch jede chemische Verwandlung von Substanzen in andere zwecks Erkennung und Bestimmung ihrer Zusammensetzung versteht. Durch Überleiten von Chlor über Natrium läßt sich umgekehrt wieder Kochsalz gewinnen, das ist also ein Aufbau, eine Synthese, der chemischen Verbindung, wobei die Komponenten in stöchiometrischem, d. h. atomarem Gewichtsverhältnis sich verbinden. Chlorgas und Natriummetall aber lassen sich analytisch in keiner Weise in einfachere Stoffe zerlegen; es sind daher Elemente. Es gibt mehr als 80 solcher Elemente. Ihr relatives Atomgewicht ist die relative kleinste Gewichtsmenge, die mit anderen Elementen zu einer Verbindung zusammentritt. Die Summe der Atomgewichte gibt das relative Molekulargewicht. Das relative Molekulargewicht aber ist die Menge, welche nach der Avogadroschen Hypothese in Dampfform bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur das gleiche

Volumen einnimmt, wie zwei Gewichtsteile Wasserstoff, d. h. in Grammen bei Normalbedingungen (0° C und 760 mm Druck) 22,4 Liter, das Grammolekularvolumen aller gasförmigen Stoffe (vergl. auch Abschnitt II).

Die kleinsten im freien Zustande diskret existenzfähigen Teilchen, die Molekeln oder Moleküle bestehen beim Wasserstoff und anderen Elementen, wie sich beweisen läßt, aus mehreren Atomen, wobei für Wasserstoff die einfachste Annahme der Zweiatomigkeit gemacht wird, so daß bei der weiteren Übereinkunft, das relative Gewicht des Wasserstoffatoms als Grundlage = 1* zu setzen, das des Wasserstoffmoleküls = 2 wird.

Man bezeichnet die Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihres griechischen oder lateinischen Namens und verknüpft zugleich mit der Bedeutung dieses Symbols die Menge ihres relativen Atomgewichts. Die Molekeln ihrer chemischen Verbindungen aber werden ausgedrückt durch Aneinanderreihung der Atomsymbole mit ihrer jeweiligen Anzahl in der Verbindung als Index (vgl. Abschnitt II, Seite 39). Symbole.

Ag	Silber	107,88	Ge	Germanium	72,5
Al	Aluminium	27,1	H	Wasserstoff	1,008
Ar	Argon	39,88	He	Helium	3,99
As	Arsen	74,96	Hg	Quecksilber	200,6
Au	Gold	197,2	In	Indium	114,8
B	Bor	11,0	Ir	Iridium	193,1
Ba	Baryum	137,37	J	Jod	126,92
Be	Beryllium	9,1	K	Kalium	39,10
Bi	Wismut	208,0	Kr	Krypton	82,9
Br	Brom	79,92	La	Lanthan	139,0
C	Kohlenstoff	12,00	Li	Lithium	6,94
Ca	Calcium	40,07	Mg	Magnesium	24,32
Cd	Cadmium	112,40	Mn	Mangan	54,93
Ce	Cerium	140,25	Mo	Molybdän	96,0
Cl	Chlor	35,46	N	Stickstoff	14,01
Co	Kobalt	58,97	Na	Natrium	23,00
Cp	Cassiopeium	174,0	Nb	Niob	93,5
Cr	Chrom	52,0	Nd	Neodym	144,3
Cs	Caesium	132,81	Ne	Neon	20,2
Cu	Kupfer	63,57	Ni	Nickel	58,68
Dy	Dysprosium	162,5	Nt	Niton	222
Er	Erbium	167,7	O	Sauerstoff	16,000
Eu	Europium	152,0	Os	Osmium	190,9
F	Fluor	19,0	P	Phosphor	31,04
Fe	Eisen	55,84	Pb	Blei	207,10
Ga	Gallium	69,9	Pd	Palladium	106,7
Gd	Gadolinium	157,3	Pr	Praseodym	140,6

* Mit der modernen Korrektur setzt man es = 1,008, damit Sauerstoff, dessen Verbindungen für die Atomgewichtsbestimmungen zumeist benutzt werden, die ganzzahlige Grundlage wird, nämlich 16,000.

Pt	Platin	195,2	Te	Tellur	127,5
Ra	Radium	226,4	Th	Thor	232,4
Rb	Rubidium	85,45	Ti	Titan	48,1
Rh	Rhodium	102,9	Tl	Thallium	204,0
Ru	Ruthenium	101,7	Tu	Thulium	168,5
S	Schwefel	32,07	U	Uran	238,5
Sa	Samarium	150,4	V	Vanadium	51,0
Sb	Antimon	120,2	W	Wolfram	184,0
Sc	Scandium	44,1	X	Xenon	130,2
Se	Selen	79,2	Y	Yttrium	89,0
Si	Silicium	28,3	Yb	Ytterbium (Aldebaranium)	172,0
Sn	Zinn	119,0	Zn	Zink	65,37
Sr	Strontium	87,63	Zr	Zirkon	90,6
Ta	Tantal	181,5			
Tb	Terbium	159,2			

Die Elemente, nach steigendem Atomgewicht in 9 horizontalen Reihen oder Perioden geordnet, bilden das periodische System, aus dessen vertikalen 9 Gruppen dann zugleich ihre Zusammengehörigkeit nach den physikalischen oder Zustandseigenschaften und den chemischen oder Verwandtschaftseigenschaften hervorgeht.

Periodisches System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff.

Gruppe:	O	1	2	3	4	5	6	7	8	
Reihe		H								
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F		erste kleine Periode
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		zweite kleine Periode
3	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
4		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		erste große Periode
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru Rh Pd	
6		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		zweite große Periode
7	X	Cs	Ba	La	Ce usw.*	Ta	W		Os Ir Pt	
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi				dritte große Periode
9	Niton		Ra		Th		U			unvollständige vierte Periode.

* Elemente der seltenen Erden: Sa Eu Gd Dy Tb Pr Nd Er Tu Yb Cp.

Die beiden ersten Reihen mit je 8 Elementen werden als kleine Perioden bezeichnet. Die 3. Reihe bildet mit der 4., und analog die 5. mit der 6., wie auch die 7. mit der 8. Reihe je eine große Periode. Den Beschluß bildet eine unvollständige 4. Periode der radioaktiven Elemente, welche das größte Atomgewicht haben.

Nur in ihren 8 ersten Gliedern zeigen die großen Perioden, also in der 3., 5. und 7. Reihe, Ähnlichkeit mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden. Die homologen Elemente der 4., 6. und 8. Reihe dagegen sind zwar untereinander wieder sehr ähnlich, zeigen aber wenig Gemeinsames mit jenen ersten und mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden.

Den Übergang von der 3. zur 4. und ebenso von der 5. zur 6., wie von der 7. zur 8. Reihe bilden je 3 Elemente, die einander wieder homolog sind und daher in einer besonderen 8. Gruppe stehen.

Durch die starke Umrahmung auf der rechten Seite des Systems lassen sich die Elemente mit wesentlich sauren Eigenschaften eingrenzen, welche also Säuren bilden. In den einzelnen horizontalen Reihen wächst der Grad dieser Eigenschaft mit zunehmendem Atomgewicht, während er in den einzelnen Gruppen mit steigendem Atomgewicht abnimmt (Mendelejeff und Lothar Meyer, vgl. auch Abschnitt II, Seite 73).

Nach Stoney lassen sich die Elemente nach ihren Atomgewichten auch auf einer elliptischen Spirale anordnen, deren Umfang von 16 Radien in gleicher Entfernung voneinander geschnitten wird. Jeweils am Schnittpunkt der Radien mit der Kurve befinden sich die Elemente, so daß sie sich mit zunehmendem Atomgewicht vom Zentrum entfernen. In dieser Anordnung finden die Elemente der beiden Untergruppen des periodischen Systems, also z. B. die Alkalimetalle neben Kupfer, Silber und Gold der ersten Gruppe, das Baryum, Strontium und Calcium neben Zink, Cadmium und Quecksilber der zweiten Gruppe, auf einem gemeinsamen Radius Platz und stützen so die Zusammengehörigkeit dieser beiden Untergruppen zu jeweils einer Familie oder Hauptgruppe, wie sie in der Anordnung der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff Ausdruck findet.

Häufigkeit der Elemente. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Weltmeer und Atmosphäre sind nach einer Schätzung F. W. Clarkes wesentlich nur 9 Elemente beteiligt, sämtlich mit kleinem Atomgewicht. Sie machen etwa 99% des Gewichtes der Erdrinde aus, nämlich: Häufigkeit der Elemente.

1. mit 50% der Sauerstoff, der ungefähr $^1/_5$ der Atmosphäre bildet, dessen Gewichtsanteil am Wasser vor allem etwa 89% beträgt, und der weiter an allen Oxyden beteiligt ist;
2. mit 26% das Silicium, dessen kristallisierte Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure, als Sandstein, Quarz und Bergkristall, auch als amorpher Feuerstein, in der Natur als solche oder in zusammengesetzten Mineralien, wie dem Ton, den Zeolithen, dem Feldspat und Glimmer vorkommt. Diese letzteren beiden setzen mit Quarz den Granit, Gneis und andere Gesteine zusammen.

3. Sodann folgt mit 7,5% das Aluminium, dessen Oxyd, die Tonerde, mit dem Siliciumoxyd, der Kieselsäure, den Ton bildet;
4. mit 4,1% das Eisen, das selten als Metall, häufig dagegen mit Sauerstoff als Oxyd in Form von Roteisenstein, Brauneisenstein, Magneteisenstein, oder mit Schwefel als Pyrit und im Kupferkies, auch als Karbonat usw. vorkommt und in allen Gesteinen akzessorisch vertreten ist;
5. mit 3,2% das Calcium, das in Verbindung mit Kohlensäure, als Calciumkarbonat, ganze Gebirgszüge bildet unter dem Namen Kreide, Kalkstein, Marmor, und das als schwefelsaures Salz den verbreiteten Gips darstellt;
6. mit 2,33% das Natrium, das im Natronfeldspat, im Natronglimmer, den Zeolithen u. a. Mineralien als integrierender Bestandteil am Gesteinsaufbau beteiligt ist, vor allem aber mit Chlor das Natriumchlorid, d. i. das Kochsalz, bildet, das im Ozean mit 3 bis 3,5 Gewichtsprozent beteiligt ist und außerdem in gewaltigen Ablagerungen in fester Form als Steinsalz vorkommt;
7. mit 2,28% das Kalium, das wesentlich neben Aluminiumsilikat und Kieselsäure im Feldspat und Glimmer gesteinsbildend wirkt. Seltener als das Natrium findet es sich in Verbindung mit Chlor;
8. mit 2,24% das Magnesium, das als Karbonat, Magnesit, mit Kalk zusammen als Doppelsalz, Dolomit, Gebirge bildet;
9. mit kaum 1% folgt der Wasserstoff infolge seines Anteils von 11% am Wasser.

An zehnter Stelle steht Titan, und erst an elfter der Kohlenstoff mit weniger als 0,2%, und hinter ihm erst folgen Chlor, Phosphor, Schwefel und Stickstoff (mit 0,03%, obwohl er zu $^4/_5$ an der Atmosphäre beteiligt ist) und mit noch weniger die andern Elemente. Aber alle zusammen einschließlich Kohlenstoff machen, soweit sich schätzen läßt, nur wenig über 1% des Gewichts der Erdrinde aus.

Organische Chemie.

Obwohl der Kohlenstoff seiner Menge nach neben den andern Elementen nur wenig ins Gewicht fällt, so zählt er doch zu den wichtigsten Elementen als Träger alles Lebens, pflanzlichen und tierischen, als Vermittler der Sonnenenergie über den Pflanzenaufbau hinweg und dadurch zugleich als wesentlichste Energiequelle für physiologische und technische Prozesse. Es zeichnet sich der Kohlenstoff vor den meisten andern Elementen, besonders aber viele seiner Verbindungen, durch die Trägheit im Umsatz mit andern Stoffen aus. Zum Teil liegt dies an ihrer geringen Löslichkeit im Wasser, in welchem die Verbindungen der übrigen Elemente im allgemeinen sich ungleich besser lösen. Die Tatsache aber, daß durch Lösung die Reaktionen sehr begünstigt werden, weil durch sie den reagierenden Teilchen die größere Möglichkeit gewährt ist, frei beweglich sich zu berühren, da die chemische Wirkungssphäre der kleinsten Teilchen kaum über molekulare Dimensionen hinausgeht, hat den Alchemistensatz geprägt: *corpora non agunt, nisi fluida.* Der Satz ist allerdings nur beschränkt richtig, da man auch bei festen Substanzen durch starken Druck die nötige Berührung

bewirken kann, z. B. durch Zusammenreiben oder -pressen, auch ohne daß etwa hierdurch die entwickelte Reaktionswärme die Temperatur bis zur Verflüssigung eines Komponenten oder des Reaktionsprodukts steigert und dadurch praktisch zu Ende führt, wie z. B. beim Gemisch von Eisen und dem leicht schmelzbaren Schwefel. Doch auch in flüssigem oder gelöstem Zustande ist die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen oft gering. Dank der hierdurch bedingten Beständigkeit der Verbindungen und durch die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in den Verbindungen als Ketten oder Ringe zu größeren Molekülkomplexen zusammenzuschließen, betrug die Zahl der bekannten chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs im Jahre 1912 schon rund 150000 und wächst jährlich um etwa 9000 neue. Man hat daher von der Chemie der übrigen Elemente, die man als anorganische bezeichnet, eine eigene Chemie der Kohlenstoffverbindungen als organische Chemie abgetrennt, weil insbesondere die Baustoffe der organisierten Lebewesen zu den Kohlenstoffverbindungen zählen, die aber übrigens ebenso wie alle andern Verbindungen der chemischen Darstellung im Laboratorium, der Synthese, zugänglich sind. Scharf läßt sich solche Trennung zwar nicht durchführen, der Kohlenstoff selbst, die Kohlensäure, das Kohlenoxyd, seine Schwefelverbindung, der Schwefelkohlenstoff, und einige andere sind wegen ihres Vorkommens und ihrer Zusammengehörigkeit mit ähnlichen anorganischen Verbindungen im folgenden Abschnitte abgehandelt, also zur anorganischen Chemie gezählt.

Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht; Maß der Verwandtschaft der Stoffe. Trotzdem bei der Verbrennung oder Oxydation von 1 kg Kohle durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure mehr als 8000 Calorien an Wärme frei werden, so viel, um damit 80 kg Eiswasser zum Sieden zu erhitzen, verändert sich Kohle bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; es verbrennen sichtbar keineswegs Holz und Pflanzen, Tiere und wir selbst, trotz des brennbaren Kohlenstoffgehaltes von $17^1/_2$ Gewichtsprozent unseres Körpers, weil die Geschwindigkeit dieses Vorgangs zu klein ist. Erst durch anfängliches Erhitzen auf höhere Temperatur, z. B. mit einem Streichholz beim Feuerzünden von Holz und Kohlen, wird der Prozeß so beschleunigt, daß die freiwerdende Wärme nicht vollkommen durch Leitung und Strahlung wieder abgeführt werden kann, sondern ein Teil zur Erhöhung der Temperatur nutzbar bleibt, wodurch immer weiter die Geschwindigkeit des Prozesses steigt bis zur freiwilligen Verbrennung. Bei sehr vielen chemischen Reaktionen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, also exotherm sind, bedarf es daher nur dieser Anfangsbeschleunigung zum genügend schnellen freiwilligen Verlaufe, während Prozesse, die wärmebindend, endotherm sind, nur bei steter genügender Wärmezufuhr statthaben können. Bei genügend feiner Verteilung des Kohlenstoffs, wie sie im Ruß vorliegt, kann die Geschwindigkeit der Verbrennung an der Luft so groß werden, daß sogar Selbstentzündung eintritt.

Unter dieser Bedingung feiner Verteilung, die die Geschwindigkeit von Reaktionen sehr begünstigt, oxydieren sich selbst edlere Metalle, wie Silber,

Platin und Palladium, sichtbar freiwillig an der Luft unter Wärmeentwicklung, und durch Erwärmen wird auch dieser Vorgang wie alle Prozesse beschleunigt, z. B. beim Palladium nach der Gleichung $Pd + O = PdO$. Oberhalb 800° indessen geht der Prozeß umgekehrt vor sich, das Palladiumoxydul zersetzt sich, es dissoziiert unter Wärmeaufnahme und unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $PdO = Pd + O$. Bei einem bestimmten Temperaturpunkt, etwa 800° gehen dann beide Prozesse an der Luft gleichzeitig vor sich, so daß keiner von beiden zu Ende verläuft, d. h. es besteht ein Gleichgewicht zwischen Metall, Metalloxyd und Sauerstoff, das man so formuliert: $Pd + O \rightleftarrows PdO$, und wobei also weder Wärme entwickelt noch gebunden wird. Ganz analog besteht ein solches Gleichgewicht beim Kalkbrennen zwischen dem Kalkstein, d. i. kohlensaures Calcium, dem gebrannten Kalk, d. i. Calciumoxyd, und der entwickelten Kohlensäure von atmosphärischem Druck, und zwar bei 815°, nach der Gleichung: $Ca\,CO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$, so daß man nur oberhalb dieser Temperatur den Prozeß vollständig zu Ende führen kann, während bei niederer, also auch bei Zimmertemperatur der umgekehrte Vorgang vollständig zu Ende verläuft, d. h. das Calciumoxyd z. B. im Mörtel unter Erhärtung desselben die Kohlensäure der Luft oder der Wohnräume aufnimmt und kohlensauren Kalk bildet.

Für alle Reaktionen besteht ein solcher Gleichgewichtszustand, sie alle sind also prinzipiell umkehrbar. Durch richtige Wahl der Bedingungen läßt sich aber trotzdem sehr oft eine Reaktion praktisch zu Ende führen. Die Lehre des gesetzmäßigen Einflusses vom Druck bei reagierenden Gasen, sowie allgemein der Konzentration — Menge pro Volumeneinheit — der reagierenden Stoffe und der Temperatur auf das Gleichgewicht, also auf den Umsatz, d. h. das Verhältnis der nach den zwei entgegengesetzten Richtungen reagierenden Stoffmengen, heißt chemische Statik. Die Lehre von der Beinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatur- und Konzentrationsänderung, durch Verteilung und andere Faktoren heißt chemische Dynamik oder Kinetik.

Affinität. Es ist sehr wichtig, daß sich aus dem Gleichgewichtszustand eines Reaktionssystems ein Maß für die Verwandtschaft oder Affinität der reagierenden Stoffe ergibt. Denn nicht bei allen Reaktionen wird die gesamte freiwerdende Energie als Wärme entwickelt, die dann als Maß der Wucht oder Reaktionsenergie, „der Verwandtschaft", dienen könnte, und bei den meisten Vorgängen tatsächlich als ihr Maß dient, insbesondere bei niederer Temperatur oder bei Reaktionen ohne Gasbindung oder -entwicklung. Manche Substanzen geben aber einen Teil ihrer Energie ab als sichtbare Lichtentwicklung (Strahlungsenergie), wie Phosphor bei der Oxydation, andere unter Abgabe von Elektrizität (Elektronenausstrahlung), wie die radioaktiven Stoffe bei ihrem Zerfall. Gasreaktionen verlaufen mit einem Umsatz an mechanischer Volumenenergie. Es gibt aber auch Reaktionen, wie die erwähnte Dissoziation beim Kalkbrennen, die unter Wärmeabsorption verlaufen. Das wahre Maß der Wucht, mit welcher ein chemischer Vorgang verläuft, ist streng genommen nur

die Maximalarbeit, welche bei umkehrbarem Prozeß mit bestimmter idealer Vorrichtung geleistet werden kann. Sie ist aber von der Temperatur abhängig und läßt sich, wie erwähnt, u. a. auch berechnen aus dem Gleichgewichtszustand der reagierenden Stoffe (über diese und ähnliche Fragen vgl. Abschnitt: Physikalische Chemie).

Elektrolytische Dissoziation. Die größere Reaktionsfähigkeit vieler Stoffe in wäßriger Lösung findet ihre Erklärung besonders in einer glücklichen Hypothese von Arrhenius. Danach sind in diesen Lösungen, welche den elektrischen Strom leiten, die gelösten Stoffe in elektrisch (positiv und negativ) geladene „Ionen" dissoziiert. Die positiv elektrischen Ionen, die beim Durchgang des Stromes, bei der „Elektrolyse", nach der negativen Elektrode, der Kathode, wandern, nennt man Kationen. Die nach der positiven Elektrode, der Anode, wandernden negativ geladenen Spaltstücke sind die Anionen. So dissoziiert z. B. die Salzsäure in Wasserstoffion und Chlorion, geschrieben H^+ und Cl^-, die durch die elektrische Ladung in ihren Eigenschaften von den Atomen H und Cl der beiden Gase grundverschieden sind, und erst bei Neutralisation ihrer Ladung an den Elektroden in die gasförmigen Elemente Wasserstoff und Chlor übergehen. Die Reaktionen der Salzsäure in wäßriger Lösung sind die Reaktionen ihrer Ionen. Kalilauge ist dissoziiert in Kaliumjon und Hydroxyljon, geschrieben K^+ und OH^- oder $K^{\cdot}$ und OH'. Ihre Reaktionen in wäßriger Lösung sind ebenfalls die ihrer Ionen. Es ist begreiflich, daß die vorhandenen Spaltstücke der in Wasser gelösten Stromleiter oder Elektrolyte schneller reagieren als die ungespaltenen Molekeln, weil diese bei der Reaktion erst gespalten werden müssen.

Der tiefgreifende Unterschied zwischen den beständigern meist nicht elektrolytisch dissoziierbaren organischen Stoffen und den in Lösung reaktionsfähigeren, weil im allgemeinen elektrolytisch dissoziierbaren anorganischen Substanzen hat die Arbeitsmethoden dieser zwei Gebiete der Chemie grundverschieden gestaltet und ihre Bearbeiter gleichsam spezialisiert. Die Art der Atombindung, die Struktur der Stoffe, gilt als das Charakteristische der organischen Verbindungen, weil sie sich eben durch deren Beständigkeit gut erforschen läßt, und gemeinhin nur bei lebhaften chemischen Eingriffen sich ändert, welche die Atome oder Gruppen derselben umlagern, abspalten oder anlagern, und so Gelegenheit zu der großen Variation in der Anordnung der wenigen Elemente durch die Atomzahl und die Verschiedenheit ihrer Bindung gibt. Die anorganischen Stoffe großer Reaktionsfähigkeit in wäßriger Lösung sind dagegen charakterisiert durch die damit verknüpfte schnelle Änderung des Energieinhaltes und damit ihrer physikalischen Eigenschaften. Wesentlich physikalische Methoden sind es daher, die zur Charakteristik von Eigenschaften und Energieinhalt der anorganischen Stoffe dienen, und die große Zahl der verschiedenen Elemente macht die Variabilität der chemischen Methoden zur Darstellung und Umwandlung der Verbindungen fast unbegrenzt, individuell

Organische und anorganische Stoffe

gleichsam für jden einzelnen Stoff. Erkenntnisund Änderung des Molekularbaus (Strukturchemie) ist neben der Erforschung der analytischen Zusammensetzung dagegen die weitere und Hauptaufgabe der organischen Chemie, und ihre Methoden sind durch die geringe Zahl von Komponenten in den Verbindungen daher beschränkt, mehr typischer Natur.

Äquivalentgewicht und Valenz; Koordinationsverbindung. Wasserstoff = 1 ist nicht nur Grundlage der relativen Atomgewichte, sondern auch der relativen Dampf- oder Gasdichte, und weil 2 Atome Wasserstoff der Annahme gemäß 1 Mol bilden, so ist sein Molekulargewicht 2 auch gleich seiner doppelten Dampfdichte. Damit ist auch das Molekulargewicht aller Gase und Dämpfe gleich der doppelten Gasdichte, wenn nach Avogadros Hypothese gleiche Volumina aller Gase unter gleichen äußeren Bedingungen gleichviel Molekeln enthalten. H = 1 ist aber auch die Grundlage der Äquivalentgewichte, d. h. der Mengen, welche sich mit einem Teile Wasserstoff oder einer gleichwertigen Menge eines andern Stoffes verbinden. Je nachdem nun ein Verbindungs- oder Atomgewicht eines Elements aus 1, 2, 3 oder mehr Äquivalentgewichten besteht, heißt das Element ein-, zwei-, drei- oder mehrwertig oder -valentig und vermag eine der Wertigkeit gleiche Anzahl einwertiger oder die halbe Anzahl zweiwertiger oder den dritten Teil dreiwertiger Elemente zu binden. Bei Anwendung der üblichen Symbole, welche das relative Atomgewicht zugleich darstellen, geben folgende Vorgänge ein Bild dieser Verhältnisse in Form von Gleichungen: $Na^{I} + Cl^{I} = NaCl$ (Kochsalz); $Mg^{II} + 2\,Cl = MgCl_2$ (Magnesiumchlorid); $Al^{III} + 3\,Cl = AlCl_3$ (Aluminiumchlorid); $Si^{IV} + 4\,Cl = SiCl_4$ (Siliciumchlorid); $Mg^{II} + O^{II} = MgO$ (Magnesia); $Al^{III} + N^{III} = AlN$ (Aluminiumnitrid); $2\,Al^{III} + 3\,O^{II} = Al_2O_3$ (Aluminiumoxyd oder Tonerde); $Si^{IV} + C^{IV} = SiC$ (Siliciumcarbid, gen. Carborundum).

Eine regelmäßig wachsende Valenz der Elemente in Abhängigkeit vom Atomgewicht finden wir in den horizontalen Reihen des periodischen Systems (S. 84), in dem sich z. B. in der zweiten Reihe die Elemente Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium folgen wie ihre steigende Valenz. Andererseits zeigen die Elemente der vertikalen Gruppen des Systems stets die gleiche Valenz und allgemein ähnliche Eigenschaften und sind dadurch als zusammengehörig charakterisiert (vergl. Abschnitt II).

Diese charakteristische Valenz ist jedoch nicht konstant, vielmehr können auch niedere oder höhere Wertigkeiten zugleich an einem Elemente sich betätigen. Im Sublimat oder Quecksilberchlorid ($Hg\,Cl_2$) ist das Quecksilber zweiwertig an Chlor, im Calomel oder Quecksilberchlorür (HgCl) nur einwertig daran gebunden; im Ferrioxyd (Fe_2O_3), dem natürlichen Eisenglanz oder Roteisenstein, ist Eisen dreiwertig, im Ferrooxyd (FeO) oder Eisenoxydul ist es nur zweiwertig, im Eisenoxydoxydul (Fe_3O_4), dem natürlichen Magneteisenstein, ist es teils zwei-, teils dreiwertig:

$$O = \overset{III}{Fe} - O - \overset{II}{Fe} - O - \overset{III}{Fe} = O.$$

Die Schwierigkeit, daß in vielen Verbindungen die Anzahl der notwendigen Wertigkeiten eines Elements die typische Zahl sehr weit übersteigt, z. B. in den Kristallwasserverbindungen, wie $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, hat solche Substanzen als Additionsverbindungen auffassen lassen, deren Bestandteile man ohne Valenzstriche nur durch einen Punkt angelagert bezeichnet, da sie in der Tat oft diesen addierten Teil, wie das Wasser, leichter abgeben, als gemeinhin eine chemische Verbindung sich in ihre Bestandteile zersetzt. Den Kristallwasserverbindungen ähnlich, gibt es Kristallammoniakverbindungen, Kristallalkohol-, Kristallbenzolverbindungen u. v. a., wo Ammoniak (NH_3), Alkohol, Benzol usw. an Stelle von Wasser (H_2O) steht. Nach folgender neueren Anschauung A. Werners lassen sich auch diese komplizierten Verbindungen unter gemeinsame Gesichtspunkte, die besonders an den Ammoniakverbindungen studiert sind, einordnen.

Außer der typischen Valenz besitzt danach das Zentralatom des komplizierten Moleküls noch eine Koordinationsvalenz, durch welche 4 oder 6, auch 2×4 oder 2×6 Molekeln, gebunden werden. So vermag das zweiwertige Kupfer mit zwei typischen Valenzen beispielsweise die zweiwertige Sulfatgruppe, daneben aber mit vier Nebenvalenzen noch vier Ammoniakmoleküle (NH_3) zu binden zum tiefdunkelblauen Tetrammincuprisulfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Das dreiwertige Kobaltatom kann neben drei Chlorjonen noch sechs Ammoniakmoleküle anlagern zum Hexamminkobaltichlorid $[Cs(NH_3)_6]Cl_3$.

Metalle und Metalloide; Basen und Säuren. Hohe Wertigkeit und das Auftreten von Koordinationsvalenzen zeigen Elemente mit indifferentem Charakter. Sie stehen in der Mitte des periodischen Systems, während die zwei Gruppen von Elementen mit ausgeprägten Eigenschaften das System flankieren, die basischen und sauren Elemente, auch positive und negative Elemente genannt, weil sie als Ionen positiv bzw. negativ geladen sind. So wird die linke positivste Gruppe des Systems gebildet von den Elementen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, die rechte negativste Gruppe von den Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod. Dazwischen stufen sich die Eigenschaften in den Übergangsgruppen ab. Die positivsten Elemente werden von den Metallen gebildet, die negativen heißen Metalloide.

Metalloide sind bei gewöhnlicher Temperatur teils gasförmig, wie Fluor, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, teils flüssig, wie Brom, oder fest, wie Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Bor. Der Aggregatzustand hängt natürlich von der Temperatur ab, und wie es kein bekanntes Gas mehr gibt, das nicht auch bei niedriger Temperatur als Flüssigkeit und feste Substanz zu erhalten ist, so läßt sich auch jedes feste Element verflüssigen und vergasen (Destillation) oder direkt vergasen (Sublimation), wenn sein Schmelzpunkt oberhalb der Verflüchtigungstemperaturen liegt. Die festen Metalloide sind hart, spröde und brüchig, leiten Wärme und Elektrizität schlecht, ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind charakteristischer Natur, sie sind flüssig oder gasförmig, wie Fluorwasserstoff oder Flußsäure HF, Salzsäure HCl,

Schwefelwasserstoff H_2S, Wasser H_2O, Ammoniak NH_3, Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, Arsenwasserstoff AsH_3, Siliciumwasserstoff SiH_4 und Methan CH_4. Ihre Sauerstoffverbindungen aber — vom Fluor existiert keine — sind saurer Natur, z. B. Schwefeltrioxyd SO_3, da sie sich mit Wasser zu Stoffen verbinden, welche in Lösung Wasserstoffion bilden, das Charakteristikum einer Säure, $SO_3 + H_2O = SO_4H_2 \rightleftarrows SO_4'' + 2H^{\cdot}$. Leicht erkannt wird die Säure durch Farbänderungen, die sie bei vielen Pflanzen- und anderen organischen Farbstoffen bewirkt, welche man deshalb als Indikatoren bezeichnet. Der blaue Lackmusfarbstoff wird beispielsweise rot, ein anderer in nicht saurer Lösung roter Farbstoff, Phenolphtaleïn, wird farblos, ein gelber, Methylorange, wird wiederum rot durch Säure u. a. m.

Metalle haben ein charakteristisches Aussehen und den Glanz, der durch ihren Namen typisch ist; außer dem Quecksilber sind sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, meist geschmeidig und zäh, undurchsichtig, kristallisieren regulär oder doch in Formen, die dem regulären System nahestehen, leiten Wärme und Elektrizität gut und bilden mit Wasserstoff keine oder nicht gerade charakteristische Verbindungen festen Aggregatzustands. Man ist daher mehr geneigt, den Wasserstoff als ein gasförmiges Metall denn als Metalloid zu betrachten; auch die Metalle vereinigen sich miteinander in kontinuierlich sich ändernden Mengen unter gegenseitiger Erniedrigung ihres Schmelzpunktes zu Legierungen. Legierungen. Die mit Quecksilber heißen Amalgame, durch Verunstaltung des griechischen Wortes „malagma" entstanden, wie das von Zahnärzten als Zahnfüllung gebrauchte Kupferamalgam, das durch Bildung einer chemischen Verbindung beider Metalle erhärtet. Oft vereinigen sich die Metalle in allen Verhältnissen, wie Kupfer und Silber, oft nur beschränkt, wie Zink und Blei. Die große elektrische Leitfähigkeit der Metalle vermindert sich, anders als bei den meisten Elektrolyten, mit steigender Temperatur und zwar sehr stark bei den meisten Metallen, ihr reziproker Wert, der Widerstand, steigt, und zwar merkwürdigerweise um $^1/_{273}$ pro 1^0 C, also etwa proportional der absoluten Temperatur. Im Gegensatz dazu ist die Leitfähigkeit der Legierungen viel geringer, und soweit es keine chemischen Verbindungen — Metallide — sind, hat sie nur einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten, so daß solche Legierungen als Widerstandsmetall Verwendung finden, wie Nickelin und Manganin, eine Legierung von Mangan, Aluminium und Nickel. Vor allem sind die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff basisch oder laugenhaft, da sie sich mit Wasser zu Stoffen zu verbinden vermögen, die in Lösung Hydroxylion OH' bilden, das Charakteristikum der Basen (Laugen). So gibt Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, mit Wasser das basische Calciumhydroxyd, den gelöschten Kalk: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2OH'$. Das OH-Ion läßt sich leicht durch die der Farbreaktion des $H^{\cdot}$ der Säuren entgegengesetzte Färbung erkennen: die bekannten Indikatoren verändern also ihre Farbe wieder rückwärts, rotes Lackmus wird blau, Phenolphtalein wird wieder rot, Methylorange gelb gefärbt. Bei der Vereinigung beider Ionen entsteht Wasser, $H^{\cdot} + OH' = H_2O$, das als Nichtleiter der Elektrizität undissoziiert ist und neutral reagiert.

Natrium bildet mit Wasser die Natronlauge, NaOH, in festem Zustande Seifenstein genannt, weil die gegossenen steinharten Platten zur Darstellung von Seifen bei der Fett-Verseifung benutzt werden; Kalium bildet Kalilauge KOH, und von diesen beiden Laugen, die man als Alkalien seit alter Zeit bezeichnet, führt die ganze erste und zugleich einwertige Metallgruppe des periodischen Systems den Namen Alkalimetalle. Weniger basisch oder alkalisch sind die Oxyde der folgenden 2. Gruppe zweiwertiger Metalle, noch weniger basisch die der 3. Gruppe dreiwertiger Metalle, Aluminium, Scandium, Yttrium, Ytterbium, Lanthan, Erbium, Neodym, Praseodym, deren Oxyde Erden heißen, z. B. Aluminiumoxyd, Al_2O_3, Tonerde. Die Oxyde der übrigen eben genannten Metalle zählen zu den sogen. seltenen Erden, mit denen gemeinsam in der Natur sich Oxyde der 4. Gruppe vierwertiger Metalle finden, des Thors und Cers, die als Material der Leuchtkörper (Glühstrümpfe) des modernen Auerschen Gasglühlichts dienen. Die 2. Gruppe, zwischen der 1. Gruppe der Alkalimetalle und der 3. der Erdmetalle, ist die der Alkalierdmetalle, welche ihrer Stellung im periodischen System gemäß zweiwertig sind, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Radium. Ihre Oxyde sind die ebenfalls stark basischen alkalischen Erden, zu denen das Calciumoxyd, CaO, der gebrannte Kalk zählt, der in wäßriger Lösung eine Base, das Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, den gelöschten Kalk, bildet. Schon in der 3. Gruppe aber steht ein Element an der Spitze, das Bor, dessen Oxyd, B_2O_3, nicht mehr basisch ist, dessen Verbindung mit Wasser, BO_3H_3, vielmehr in Lösung sauer reagiert, d. h. $H^{\cdot}$ bildet, das Charakteristikum der Säuren; und diese Abnahme positiven, Zunahme negativen Charakters zeigt sich in der 4. Gruppe schon bei mehreren Elementen. Kohlenstoff und Silicium bilden als Oxyde die Kohlensäure und Kieselsäure, während die Elemente in der 5., 6. und 7. Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor durch Bildung ihrer charakteristischen Säuren: Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure ausgezeichnet sind.

Salze und Salzlösungen. Aus der Vereinigung von Säuren und Basen entstehen unter Wasseraustritt Salze, z. B. aus Natriumhydroxyd und Salzsäure das Natriumchlorid oder Kochsalz (Steinsalz): $NaOH + HCl = H_2O + NaCl$; aus Baryumhydroxyd und Schwefelsäure das Baryumsulfat, das in der Natur als Schwerspat vorkommt: $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = 2\,H_2O + BaSO_4$; aus Natron und Schwefelsäure das Natriumsulfat oder Glaubersalz: $2\,NaOH + H_2SO_4 = 2\,H_2O + Na_2SO_4$; aus Kalilauge und Salpetersäure das Kaliumnitrat oder der Kalisalpeter: $KOH + HNO_3 = H_2O + KNO_3$; aus Calciumhydroxyd und Kohlensäure das Calciumcarbonat, der natürlich vorkommende Kalkstein.

Die Nomenklatur der Salze (vgl. auch S. 50) wird unter Benutzung der Tradition so gebildet, daß der Name des Metalls der Base vorangestellt, aus der Säure der Gattungsname gebildet und nachgestellt wird, so daß die Salze der Halogenwasserstoffsäuren, HCl, HBr, HF als Chloride, Bromide, Fluoride, die der Schwefelsäure als Sulfate, der schwefligen Säure als Sulfite, der Salpeter-

säure als Nitrate, der Salpetrigsäure als Nitrite, der Phosphorsäure als Phosphate, der Phosphorigsäure als Phosphite, der Kieselsäure als Silikate, der Kohlensäure als Karbonate, der Chlorsäure als Chlorate bezeichnet werden. Dabei wird bei wechselwertigen Metallen ihrem lateinischen oder griechischen Namen ein i- angehängt als Zeichen höherer Wertigkeit, ein o- zur Erkennung niederer: z. B. Merkurinitrat $\overset{II}{Hg}(NO_3)_2$, Cuprochlorid $\overset{I}{Cu}Cl$, Ferrisulfat $\overset{III}{Fe_2}(SO_4)_3$, Ferrocarbonat $\overset{II}{Fe}CO_3$. Oder es wird der Name der Säure vorangestellt, der Metallname folgt, und zwar bei wechselwertigen der deutsche Name mit angehängtem „oxyd" als Ausdruck des höherwertigen, „oxydul" für das niederwertige Metall: phosphorsaures Chromoxyd $\overset{III}{Cr}PO_4$, schwefelsaures Eisenoxydul $\overset{II}{Fe}SO_4$. Schließlich wird bei Halogeniden und Sulfiden der niedrigerwertigen Metalle an den deutschen Namen ein „chlorür", „sulfür" angehängt: Quecksilberchlorür $\overset{I}{Hg}Cl$, Eisensulfür, $\overset{II}{Fe}S$, für die höhere Wertigkeitsstufe die erwähnten Endungen -chlorid, -sulfid usw.

Ebenso wie Säuren und Basen sind auch die Salze in wäßriger Lösung Elektrolyte, d. h. sie leiten den elektrischen Strom und sind daher, wie angenommen wird, in ihre Ionen dissoziiert, meist ziemlich weitgehend, während Säuren und Basen ganz verschieden stark gespalten sind. Man bezeichnet als starke Säuren und Basen die weitgehend ionisierten, also Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge, Natronlauge, Baryumhydroxyd, als schwache Säuren die relativ wenig gespaltenen, wie Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Essigsäure. Die ersteren sind daher in Lösung gute Leiter der Elektrizität, die letzteren weniger gute; ihre Dissoziation und damit die Leitfähigkeit pro gelöstes Gramm-Mol steigt mit der Verdünnung. Auch dieser Vorgang der elektrolytischen Dissoziation führt stets zu einem Gleichgewicht, z. B. bei der Essigsäure: $C_2H_3O_2' + H^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_4O_2$.

In solchem Gleichgewichte ist nun die Molekelmenge undissoziierter Essigsäure im Liter, d. h. die Konzentration, um so größer, je größer die Konzentration ihrer Komponenten ist, und umgekehrt. Mit Hilfe der stark dissoziierten Salzsäure oder Salpetersäure mit großer Konzentration an $H^{\cdot}$ läßt sich also das Essigsäureion fast völlig in undissoziierte Essigsäure überführen. Das Produkt der Stoffkonzentrationen einer Seite der Gleichung, dividiert durch die Konzentration des Stoffes oder der Stoffe auf der andern Seite, ist für jede Temperatur konstant, und dies ist die Gleichgewichtskonstante. Für obiges Beispiel ist daher

$$\frac{(\text{Conc. von } C_2H_3O_2') \,.\, (\text{Conc. von } H^{\cdot})}{\text{Conc. von } C_2H_4O_2} = K.$$

Dies ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (Guldberg und Waage) vgl. Abschnitt Physikal. Chemie.

Auch die Lösung eines Salzes, wie allgemein eines Stoffes geht nur bis zu einem Gleichgewichte vor sich, der Sättigung des Lösungsmittels mit diesem

Stoffe, die daher für eine bestimmte Temperatur stets konstant ist. Der Siedepunkt des Lösungsmittels steigt durch die Auflösung einer Substanz, der Gefrierpunkt wird erniedrigt, und zwar bei gleichen Mengen Lösungsmittel durch gleichviel Mole (Molekulargewicht in Gramm), um gleichviel, so daß bei gleicher Eigenschaftsänderung des Lösungsmittels durch verschiedene gelöste Substanzen deren Mengen gleichviel Molekeln, also relative Molekulargewichte darstellen, die man wieder auf die Grundlage der Molekulargewichte, den Wasserstoff = 2, zu beziehen pflegt. Dies ist die Methode der Bestimmung von Molekulargewichten gelöster Stoffe. Da die so erhaltenen Molekulargewichte übereinstimmen mit den aus der Dampfdichte nach der Avogadroschen Hypothese erhaltenen Zahlen, so verhalten sich die gelösten Substanzen so, als ob sie im gleichen Volumen des Lösungsmittels in Gasform vorhanden wären. Gleichviel Molekeln beliebiger Substanzen im gleichen Volumen des gleichen Lösungsmittels gelöst, beeinflussen also die Eigenschaften desselben, z. B. die Siede- und Erstarrungstemperatur, gleichmäßig stark. Nach der Dissoziationstheorie müssen Elektrolyte, deren Einzelionen ein Sonderdasein in wäßriger Lösung führen, bei fast vollständiger Dissoziation in 2 Ionen, also bei binären Salzen wie Kochsalz, Salpeter, doppelt so stark, bei Bildung von 3 Ionen der ternären Salze, z. B. Na_2SO_4, dreimal so stark den Gefrierpunkt erniedrigen, den Siedepunkt erhöhen, so daß das Molekulargewicht nur die Hälfte, bzw. ein Drittel des erwarteten wird. Das ist in der Tat auch der Fall, und diese Abweichungen von der Übertragung der Avogadroschen Hypothese auf gelöste Stoffe waren der erste Anlaß zur Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch Arrhenius.

Man benutzt die starke Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch leicht lösliche Salze kleinen Molekulargewichts, z. B. Chlorcalcium, um bequem mit diesen Lösungen in Rohrleitungen nach ihrer starken Abkühlung für Bierkeller u. dgl. niedrige Temperaturen einzustellen. Meist wird beim Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel Wärme verbraucht, so daß sich die Lösung abkühlt, wenn nicht von außen zugleich Wärme zugeführt wird. Man bedient sich dieser Abkühlung zur Herstellung von Kältemischungen, insbesondere mit Schnee, weil dieser zwecks Lösung der Salze zuvor schmelzen muß und die dazu notwendige Schmelzwärme der Umgebung entzogen wird und eine weitere starke Abkühlung der Lösung bedingt. So geben mit 100 Teilen Schnee von — 1° 33 Teile Kochsalz eine Lösung von — 21,3°, 143 Teile krist. Chlorcalcium eine Lösung von — 50°.

Solche Substanzen, welche unter Wärmeabsorption sich lösen, haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wächst durch Erwärmen. Es gibt aber auch wenige Substanzen, welche sich unter Wärmeentwicklung lösen, und diese haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wird durch Erwärmen geringer, z. B. Gips. Dies Prinzip, daß ein Vorgang, der unter Wärmeentwicklung verläuft, durch Erwärmen behindert, durch Abkühlen begünstigt wird, daß ein Vorgang, der unter Wärmeabsorption verläuft, durch Erwärmen begünstigt wird, gilt allgemein: Es ist

das Le Chateliersche Prinzip vom kleinsten Zwang, von Aktion und Reaktion, und es besagt auch, daß eine Reaktion mit Gasentwicklung durch fortdauerndes Evakuieren begünstigt, durch Druck behindert wird, daß ein mit Gasabsorption verknüpfter Vorgang umgekehrt unter Druck weitergehend verläuft.

So wird die Zersetzung von Calciumkarbonat (Kalkstein), welche unter Wärmeabsorption verläuft, nur durch fortdauernde Wärmezufuhr, das Kalkbrennen, ermöglicht: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Weil hierbei sich ein Gas entwickelt, die Kohlensäure, das im geschlossenen Raume Druck erzeugen würde, so begünstigt Evakuieren oder sonstige Fortführung der Kohlensäure den Vorgang, indem der Prozeß hierdurch schon bei niedrigerer Temperatur als sonst stattfindet. Umgekehrt wird bei der Darstellung von Salpetersäure aus Luft die Aufnahme von Sauerstoff durch Stickoxyd, die unter Wärmeentwicklung vor sich geht, nur vollkommen durch dauernde Fortführung der Reaktionswärme, d. h. durch Abkühlung des Gasgemisches: $NO + O \rightleftarrows NO_2$. Und weil die Reaktion eine Volumenverminderung mit sich bringt, so begünstigt dauernder Druck diesen Vorgang, der dadurch auch noch bei höherer Temperatur stattfindet, als dies sonst möglich ist.

Eine endotherme Lösung, die bei höherer Temperatur gesättigt ist, wird daher bei niederer Temperatur entsprechend dem veränderten Gleichgewicht den Salzüberschuß abscheiden, wird zur Kristallisation führen. Hat man aber bei höherer Temperatur nach der Sättigung vom abgeschiedenen Bodenkörper abfiltriert und läßt in völliger Ruhe erkalten, so scheidet sich nichts ab, und die Lösung ist daher alsdann über das Gleichgewicht hinaus gesättigt, ist übersättigt. Fügt man aber jetzt einen Kristall der gelösten Substanz hinein, „impft" die Lösung damit, so scheidet sich sofort der Überschuß ab. Die Löslichkeit einer Substanz ist daher konstant nur mit Bezug auf einen vorhandenen Bodenkörper, und man nennt Systeme, welche nicht im Gleichgewicht, nicht stabil sind, aber doch den Eindruck von Stabilität machen, metastabile Systeme, zum Unterschied von den labilen der Mechanik, die schon durch einen kleinen Anstoß in stabiles Gleichgewicht übergehen.

Daltons Gesetz der unabhängigen Löslichkeit.

Die Löslichkeit einer Substanz, gleichgültig ob Gas, Flüssigkeit oder Kristall, ist im allgemeinen und in nicht zu konzentrierten Lösungen unabhängig von anderen gleichzeitig vorhandenen gelösten Stoffen (Gesetz von Dalton). Dagegen findet eine Beeinflussung und zwar zumeist eine Erhöhung der Löslichkeit statt durch eine andere Substanz bei Komplexsalzbildung. Schwache Ionen wie das Anion der Blausäure, CN', Essigsäure $C_2H_3O_2'$, Phosphorsäure PO_4''' suchen sich zu verstärken durch Addition von Neutralteilen, also nicht ionisierbaren oder nicht ionisierten Molekeln unter Bildung von Komplexionen, wodurch dann in der Regel die Löslichkeit steigt. Das Cyanon CN' des Cyankaliums, KCN, wird durch Aufnahme von Eisencyanür, $Fe(CN)_2$ zum stärkeren Komplexion $Fe(CN)_6''''$, wodurch das schwer lösliche Eisencyanür sich auflöst in Cyankaliumlösung zum komplexen Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6$, dem „gelben Blutlaugensalz". $4\,KCN + Fe(CN)_2 = K_4[Fe(CN)_6]$. Solche Komplexsalze geben völlig andere Reaktionen als ihre Bestandteile,

Komplex- und Doppelsalze.

weil die reaktionsfähigen Ionen derselben durch Komplexbildung in andere Ionen umgewandelt sind. Dadurch unterscheiden sie sich von Doppelsalzen, welche sonst analog den Komplexsalzen zusammengesetzt erscheinen, z. B.

Komplexsalz: $Fe(CN)_2 . 4\,KCN$ = Gelbes Blutlaugensalz,

Doppelsalz: $Mg\,Cl_2 . KCl$ = Carnallit, ein Mineral, das in den Staßfurter Kalilagern unter den Abraumsalzen vorkommt. Diese Analogie in der Komplexität besteht aber bei den Doppelsalzen nur in kristallisiertem Zustande. In Lösung indessen ist die Komplexität aufgehoben, die beiden Einzelsalze bilden kein neues komplexes Ion, sie sind vielmehr ionisiert, als ob sie einzeln vorhanden wären, so daß der Carnallit sich in seinen Reaktionen verhält wie Chlormagnesium einerseits und Chlorkalium andererseits. Zu diesen Doppelsalzen gehört auch der Alaun, der zusammengesetzt ist aus 1 Mol. Kaliumsulfat und 1 Mol. Aluminiumsulfat, und mit 24 Mol. Wasser kristallisiert, also der Formel entspricht:

$$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O;$$

ferner der Dolomit, der aus 1 Mol. Calciumkarbonat und 1 Mol. Magnesiumkarbonat besteht, von der Formel: $Ca\,CO_3 . Mg\,CO_3$.

Außer dem genannten Kalialaun gibt es noch andere Alaune:

$Rb_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ Rubidiumalaun,

$K_2SO_4 . Cr_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ Kaliumchromalaun,

$Cs_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ Cäsiumeisenalaun und viele andere. Sie sind sämtlich isomorph, d. h. sie kristallisieren in der gleichen Abteilung desselben Systems, in diesem Falle regulär oktaedrisch, haben analoge chemische Zusammensetzung und bilden in allen Verhältnissen oder doch in weiten Grenzen Mischkristalle. An der Zusammensetzung solcher Mischkristalle können alle unter sich isomorphen Stoffe sich beteiligen, welche die kristallisierende Lösung enthält, während nicht isomorphe lösliche Körper dadurch gerade von löslichen Verunreinigungen zu befreien sind, daß man sie gemeinsam auflöst und durch Abdampfen oder Abkühlen des Lösungsmittels Kristallbildung herbeiführt, welche von der geringen Menge nicht isomorpher löslicher Verunreinigung unbeeinflußt bleibt. In isomorphen Verbindungen sind durch einander vertretbar z. B. folgende gleichwertige Elemente: Isomorphismus

1. Kalium, Rubidium, Cäsium.
2. Calcium, Strontium, Baryum.
3. Aluminium, Chrom, Eisen (dreiwertig).
4. Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Mangan, Calcium, Magnesium, Kupfer (zweiwertig).
5. Chlor, Brom, Jod.
6. Schwefel, Selen.
7. Phosphor, Arsen, Antimon u. a.

Viele Mineralien, d. s. natürliche homogene chemische Stoffe, bestehen aus solchen isomorphen Gemengen; z. B. ist der hexagonal-rhomboedrische Spateisenstein in wechselnden Mengen zusammengesetzt aus den Karbonaten

des Eisens, Mangans, Calciums, Magnesiums und Zinks, was symbolisch und zusammenfassend geschrieben wird: (Fe, Mn, Ca, Mg, Zn) CO_3.

Schwermetalle; Edelmetalle und Edelgase; Katalyse. Die 8. Gruppe des periodischen Systems enthält die Eisengruppe mit den einander ähnlichen Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und der Platingruppe mit den 6 Elementen, die in der Natur vergesellschaftet sich finden, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Es sind typische Schwermetalle, womit man solche mit einem größeren spez. Gewicht als 5 bezeichnet, das des Platins ist etwa 22. Die Leichtmetalle, zu denen die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle zählen, sind viel positiver, basischer und daher viel leichter oxydierbar und allgemein chemisch angreifbarer und reaktionsfähiger als die Schwermetalle. Zu letzteren zählen demgemäß auch die Edelmetalle der Kupfergruppe mit den 3 Metallen Kupfer, Silber, Gold, welche die Untergruppe der ersten einwertigen Gruppe des periodischen Systems bildet; zu den Edelmetallen gehört auch noch das Quecksilber aus der Untergruppe der 2. Gruppe des periodischen Systems und die genannten Platinmetalle. Sie sind sämtlich schwer oxydierbar. Ihre Verwandtschaft zu Sauerstoff ist relativ gering; nur sehr feine Verteilung oder auch Erwärmung ermöglicht die Oxydation direkt durch Sauerstoff. Gold allein unter ihnen ist überhaupt nicht durch Sauerstoff zu oxydieren, weil bei gewöhnlicher Temperatur dieser Vorgang nicht freiwillig statthaben kann, vielmehr der umgekehrte Prozeß der Dissoziation von Goldoxyd zu Metall und Sauerstoff freiwillig gegen den Sauerstoffdruck der Atmosphäre, also unter Leistung von Arbeit verläuft. In der 8. Gruppe sind nun die Elemente weder ausgeprägt basisch noch sauer, sondern sowohl schwach basisch als schwach sauer. So gibt die Sauerstoffverbindung des Eisens, das Eisenoxydul, wie die Basen dies tun, mit Säuren Salze: $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$, ein anderes Oxyd des Eisens dagegen, FeO_3, gibt, wie saure Oxyde dies tun, mit Basen Salze: $FeO_3 + 2\,KOH = FeO_4K_2 + H_2O$, das eisensaure Kalium. Dieses indifferente Verhalten bedingt bei ihnen die leichte Bildung von komplexen Verbindungen mit andern Molekeln, die besonders am Kobalt, Nickel, Rhodium, Platin und Iridium studiert sind, und zur Aufstellung der Wernerschen Koordinationstheorie Veranlassung gaben. Dazu gehören z. B. die Komplexe des Kobaltichlorids und Kobaltinitrits mit 6, 5, 4 oder 3 Mol. Ammoniak oder andern Neutralteilen, die folgendermaßen formuliert werden:

$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$; $[Co(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2$; $[Co(NH_3)_4\,Cl_2]\,Cl$; $[Co(NH_3)_3\,Cl_3]$; ferner Kaliumchloroplatinat, $PtCl_4 \cdot 2\,KCl$, formuliert als komplexes Salz $(PtCl_6)K_2$, oder Kaliumkobaltinitrit $Co(NO_2)_3 \cdot 3\,KNO_2$, komplex formuliert als $[Co(NO_2)_6]K_3$.

Das ziemlich edle Verhalten der Elemente dieser Gruppe, welches geringere Bindungsfestigkeit der angelagerten anderen Stoffe bedingt, verknüpft mit ihrem wenig ausgesprochenen Charakter, der sowohl positiv, als negativ zu reagieren, d. h. bald negative, bald auch positive Elemente oder Elementgruppen

anzulagern gestattet und durch hohe Valenz große Variationen in der Bindungsfähigkeit ermöglicht, ist vielleicht der Grund zu der merkwürdigen Eigenschaft dieser Gruppe, durchweg katalytisch zu wirken. Besonders Platin, Eisen, Nickel, Osmium und Iridium zeigen diese Eigenschaft. Katalyse ist die Beschleunigung einer langsam verlaufenden Reaktion durch einen Stoff, den Katalysator, der aus der Reaktion unverändert hervorgeht, scheinbar also nur durch seine Gegenwart, durch „Kontakt" mit den reagierenden Stoffen gewirkt hat. Daher können durch Katalyse nur Reaktionen beschleunigt, nicht herbeigeführt, d. h. im Gleichgewichtszustand verändert werden, weil der Energieumsatz sich durch den Katalysator nicht ändert. Der merkwürdige Widerstand, den viele Stoffe ihrem Umsatz bis zum Gleichgewicht entgegenstellen, kann bei festen oder flüssigen Stoffen auch durch genügend feine Verteilung überwunden werden und allgemein durch Temperatursteigerung. Was aber beispielsweise für die momentane Vereinigung von Knallgas, einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff (oder auch Leuchtgas), wie es zum autogenen Schweißen von Stahl verwendet wird, erst eine Temperatursteigerung auf über 700° tut, das bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur als Katalysator feinverteiltes metallisches Platin, Platinschwamm, und in den Gasselbstzündern (auch dem alten Döbereinerschen Feuerzeug), wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht: Die Reaktionsenergie der Vereinigung von Luft und Leuchtgas bringt eine Platinschwammpille zum Glühen. Sie ist von sehr dünnen Platindrähten umgeben, deren großer Widerstand infolge geringer Dicke die Wärmeabstrahlung vermindert, so daß durch ihre hohe Temperatur das Gasgemisch sich daran entzündet. Auch in dem technisch hochbedeutenden „Kontaktprozeß" wird durch feinverteiltes Platinmetall die Vereinigung von Röstgas bewirkt, d. i. ein Gemisch von Schwefligsäure und Luft, wie es beim Abrösten von Erzsulfiden, z. B. Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, entsteht. Dabei bildet sich Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid, das mit Wasser wie alle Säureanhydride die Säure selbst, Schwefelsäure, H_2SO_4, gibt:

Pyrit (FeS_2) + Luftsauerstoff = Schwefligsäure (SO_2) + Eisenoxyd (Fe_2O_3),
Schwefligsäure (SO_2) + Luft (O) = Schwefelsäureanhydrid (SO_3).

Die Ursache dieser merkwürdigen Katalysatorwirkungen kann ganz verschiedenartig sein, je nach Reaktion und Kontaktmittel. Zuweilen ist es die schnell wechselnde Veränderung in dem einen und darauf im entgegengesetzten Sinne, also bei Oxydationen z. B. Oxydbildung des Katalysators und Wiederreduktion des Oxyds durch die sauerstoffaufnehmende Substanz, welche beiden Vorgänge dann schneller verlaufen, als die direkte Oxydation des Reduktionsmittels durch den Sauerstoff. Zuweilen ist es aber nur die Adsorption eines Reagenz an der großen Oberfläche des fein verteilten Katalysators, welche an dieser Stelle eine hohe Konzentration des Reagenz bedingt, deren günstiger Einfluß auf die Geschwindigkeit eines Vorgangs zahlenmäßig aus der chemischen Kinetik bekannt ist.

Zwischen dieser letzten 8. Gruppe des periodischen Systems mit hoch-
VIII
wertigen Elementen, die in der Überosmiumsäure, OsO_4, und im Ruthenium-

tetroxyd, $Ru^{VIII}O_4$, die Maximalvalenz 8 zeigt, und der ersten Anfangsgruppe der Alkalimetalle, die in der Regel und typisch einwertig auftreten, muß folgerichtig eine Gruppe stehen mit der Wertigkeit 0, zugleich als Übergang von den negativsten Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod, mit den relativen Atomgewichten 19, 35, 80, 127, zu den positivsten, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, mit den Atomgewichten 23, 39, 85, 133. Sie ist in der Tat in der Atmosphäre als Gruppe der Edelgase gefunden worden: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon mit den relativen Atomgewichten 4, 20, 40, 83, 131. Die Unstimmigkeit, daß hierbei das Argon mit dem Atomgewicht 40 zwischen Chlor und Kalium mit den Atomgewichten 35 und 39 zu stehen kommt, wie auch Tellur mit dem Atomgewicht 127,5 vor dem Jod mit dem Atomgewicht 126,9 steht, läßt sich dadurch vielleicht erklären, daß das periodische System zur Grundlage nur eine einzige, wenn auch sehr eindeutige und wichtige Eigenschaft, das Atomgewicht hat, etwa wie das Linnésche System der Pflanzen nur die Staubgefäße berücksichtigt, während ein natürliches System möglichst der Ausdruck der Gesamteigenschaften sein sollte. Es werden daher neuerdings aus den Konstanten verschiedener Eigenschaften kombinierte Werte — neben dem Atomgewicht noch spez. Gewicht und Schmelzpunkt — als Grundlage eines andern Systems der Elemente vorgeschlagen.

Die Kolloide. Ein Mittelding zwischen der wahren Lösung, dem Gemenge im allerweitesten Sinne, und dem sinnfälligen Gemisch der Suspension ist der Kolloidzustand der Stoffe. In diesem sind im allgemeinen die „gelösten" Teilchen größer als bei den Lösungen, aber kleiner als bei Suspensionen, selbst im besten Mikroskop als solche nicht sichtbar, wie auch bei Lösungen, wohl aber deutlich erkennbar und zwar in der Komplementärfarbe durch starke Seitenbeleuchtung und gleichzeitige Vergrößerung im Ultramikroskop. Bei diesem macht der an den Kolloidteilchen oftmals reflektierte und abgebeugte Anteil des beleuchtenden Lichtbündels diese Teilchen auf dunklem Grunde als gleichartige Lichtscheibchen verschiedener Helligkeit sichtbar, allerdings ohne ein Bild von ihrer Gestalt und Größe zu geben. Die Übergänge von mikroskopisch noch eben wahrnehmbaren Suspensionen zu wahren Lösungen mit unsichtbaren Teilchen, die man als Amikronen bezeichnet, bilden die Submikronen der völlig klar durchsichtigen kolloiden oder Pseudolösungen. Ihre abweichende Eigenschaft im Vergleich zu den Lösungen ist bei manchen Stoffen bedingt durch ihr besonders hohes Molekulargewicht, bei andern Kolloiden im Vergleich zu Suspensionen durch besonders feine Verteilung, da der Durchmesser ihrer Teilchen oft weniger als $^1/_{1000}$ mm beträgt. Die kolloiden Metallösungen, die z. B. durch Verstäubung der Metalle im Lichtbogen oder durch ultraviolettes Licht entstehen, wie rotes und braunes Platin, blaues oder rotes Gold, auch Sulfide, wie das gelbe Schwefelarsen und braune Schwefelnickel, gehören zu diesen letzteren, den Suspensionskolloiden; Gelatine, Leim (colla), Eiweiß, kolloide

LIBRARY OF THE
THEOLOGICAL SEMINARY,
LANCASTER, PA.

Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure zählen zu jenen ersteren, den Emulsionskolloiden.

Die Hauptdarstellung von Pseudolösungen beruht auf der wichtigsten Eigenschaft der Kolloide, die auch zur Entdeckung dieser besonderen Körperklasse führte (Graham 1862), nämlich infolge der geringeren Beweglichkeit ihrer größeren Teilchen durch eine poröse Membran von anderen Kolloiden, wie Pergamentpapier, Kautschuk z. B., unvergleichlich langsamer in eine Außenflüssigkeit zu diffundieren wie die anderen Stoffe, die als Kristalloide bezeichnet werden, weil sie in festem Zustande viel leichter kristallisiert zu erhalten sind, als jene, die aus den Kolloidlösungen meist amorph sich abscheiden. Mit dieser geringen Diffusionsfähigkeit hängt auch die abnorm geringe Gefrierpunktserniedrigung zusammen, die ein Lösungsmittel durch Kolloide erfährt, und aus welcher ihr großes Molekulargewicht gefolgert wurde. Als Dialyse bezeichnet man diesen Diffusionsvorgang zur Trennung der zwei Klassen so verschiedenen Zustandes. Die Fähigkeit, eine Pseudolösung zu bilden, erhalten die Kolloide durch die reibungselektrische Ladung, die sie in einem Dielektrikum, z. B. Wasser oder Alkohol, aufnehmen, das sich dabei dann selbst und zwar meist positiv auflädt, und die sich dadurch offenbart, daß die Teilchen mit einem durch die Lösung fließenden elektrischen Strom wandern und an der Elektrode, meist der Anode, entladen werden, d. h. „ausflocken". Diese Kataphorese oder Elektroendosmose ist zur Entwässerung kolloiden Torfs und anderer Materialien auch technisch wertvoll geworden.

In Lösung bezeichnet man die Kolloide als Sole, Hydrosol und Alkosol, je nach dem Dipersionsmittel (Wasser, Alkohol), und als Gele, Hydrogel, Alkogel usw., nach der Ausflockung, also im festen Zustand.

Die Flockung kann auch bewirkt werden durch Vergrößerung der Leitfähigkeit des Dispersionsmittels durch Erhitzen oder durch seine Überführung in den festen Zustand, Gefrierenlassen, und durch erneutes Schmelzen des Lösungsmittels. Das so ausgeflockte Gel der Suspensionskolloide läßt sich meist nicht ohne weiteres wieder in das Sol überführen, es ist dann irreversibel; die hydrophilen oder Emulsionskolloide dagegen sind reversibel. Doch läßt sich auch hier die Grenze zwischen beiden Kolloidklassen keineswegs scharf ziehen. So kann man das ausgeflockte kolloide Wolframmetall durch abwechselndes „Anätzen" mit Lauge und Säure leicht in das Sol zurückverwandeln, was teilweise zur Herstellung des Wolframfadens in den elektrischen Metallfadenlampen Verwendung findet. Ausgeflockt werden die Sole auch durch die entgegengesetzte Ladung der Ionen von Elektrolyten, z. B. Salzen, die dabei adsorbiert werden und mit ausfallen. Spuren genügen oft dazu, während ein Überschuß zuweilen wieder zur Solbildung führt. Freilich sind die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten sehr kompliziert und noch nicht geklärt. In reinstem elektrolytfreiem Wasser entstehen Pseudolösungen leicht, was der Chemiker beim Auswaschen von Niederschlägen mit destilliertem Wasser häufig beobachtet. Auch entgegengesetzt geladene Kolloide vermögen einander in das Gel überzuführen, indem sie gemeinsam ausflocken als Kolloid-

verbindung beider, und auch hier bedingt ein Überschuß zuweilen wieder die gegenteilige Solbildung eines Gels. Die Ausflockung eines Sols z. B. durch Elektrolyte wird dadurch oft verhindert, die Solbildung sogar mancher als Kristalloide ausgezeichneter Salze durch solche „Schutzkolloide" ermöglicht, z. B. die eines Alkosols von Kochsalz bei Gegenwart von Eiweißstoffen, und vieler Metallhydrosole, wie die von Gold, Silber, Platin, durch Reduktion der Metallsalze in einer Gelatinelösung.

Die ausgeflockten Gele enthalten viel von dem Dispersionsmittel homogen gebunden, wie eine chemische Verbindung, aber nicht in stöchiometrischem nur sprungweise veränderlichem Verhältnis, sondern kontinuierlich in Menge und Eigenschaften sich ändernd. So geben die aus Wasser geflockten Hydrogele von Tonerde, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure usw. ganz allmählich ihr Wasser ab mit kontinuierlich verminderter Dampfspannung, die schließlich außerordentlich gering wird, so daß erst bei mehr als 500° die letzten Reste Wasser in kürzerer Zeit zu entfernen sind. Mit dem Wasserverlust, der freiwillig und selbst unter Wasser vor sich geht, ändert sich kontinuierlich die Reaktionsfähigkeit der Kolloide mit andern Stoffen, sie „altern", und man bezeichnet diese Art von Verbindungen als Adsorptionsverbindungen, um ihr von chemischen Verbindungen abweichendes Verhalten zu charakterisieren. Viele amorphe Substanzen, kristallisierte Stoffe höchst selten, verhalten sich so, wie sonst nur Lösungen dies tun, und man faßt diese festen Systeme daher auch als feste Lösungen auf. In der Tat werden die hydrophilen Hydrosole beim Eindampfen zu Gallerten, die, wie Gläser, erstarrten Lösungen gleichen.

Die Chemie der Kolloide oder dispersen Systeme ist erst in jüngster Zeit ausgebaut und, da die organischen Stoffe in Tier- und Pflanzenwelt sich fast nur im Kolloidzustande befinden, von größter Bedeutung. Das Färben von Stoffen, das Gerben von Leder, die Verarbeitung von Kautschuk, das Waschen mit Seife, die Reinigung von Abwässern durch Filtration, und viele andere Zweige der chemischen Technik von Rohprodukten und Kunsterzeugnissen haben Kenntnis der Kolloidchemie zur Voraussetzung für jeden Fortschritt.

Die Analyse. Der Nachweis der Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemenges wird durch die qualitative Analyse erbracht, die zu einem Gange zusammengefaßt ist, in welchem neben- und nacheinander die wichtigsten Elemente und Elementgruppen erkannt werden. Dies kann geschehen durch charakteristische physikalische Eigenschaften nach vorgängiger Abscheidung, z. B. bei Jod in Jodsalzen nach seiner Abscheidung mittels Chlor durch die blaue Farbe seiner Verbindung mit Stärke oder die violette Farbe seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff. — Natriumverbindungen färben beim Verdampfen in einer Flamme diese gelb, Strontiumverbindungen rot, Baryumverbindungen grün u. a. m. Dies farbige Gesamtlicht erweist sich aus mehreren Lichtarten zusammengesetzt, die durch einen Spalt in den Spektralapparat eintretend und von einem Prisma in die einzelnen Lichtarten zerlegt, sich als verschiedenfarbige Linien darstellen, Spaltbilder des Apparates, von zahlenmäßig auf einer Skala zu fixierender

charakteristischer Lage: Spektralanalyse (Bunsen und Kirchhoff). — Meist werden die Stoffe erkannt durch ihr charakteristisches chemisches Verhalten. So wird das Chlorion der Salzsäure und des Kochsalzes wie aller elektrolytisch dissoziierten Chloride durch den weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber erkannt, der mit dem Silberion aller dissoziierten Silbersalze entsteht, in Salpetersäure unlöslich, in gewissen anderen Reagenzien aber löslich ist. Das Sulfation aller dissoziierten Sulfate wird durch Baryumion aller dissoziierten Baryumsalze als säureunlöslicher weißer Niederschlag, Baryumsulfat, gefällt und dadurch erkannt usf.

Die quantitative Analyse hat die Mengenbestimmung der nachgewiesenen Einzelstoffe zur Aufgabe, die sie dadurch löst, daß die zu bestimmenden Stoffe direkt zur Abscheidung und Wägung gebracht oder doch in solche von bekannter und konstanter Zusammensetzung übergeführt werden, aus denen sich nach dem Gesetz der konstanten Proportionen die fragliche Substanz berechnen läßt.

Beispiel: Zur Bestimmung von Chlor in einem Chlorid wird in einer gewogenen Menge von a g Substanz nach der Lösung in Wasser mit gelöstem Silbernitrat das Cl' als Chlorsilber (AgCl) gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen; es sei b g. Auf 108 (Atomgewicht) g Silber kommen je 35,5 (Atomgewicht) g Chlor in der Verbindung Chlorsilber (AgCl). In der untersuchten Substanz sind daher $\frac{35{,}5}{108 + 35{,}5} \cdot \frac{b}{a} \cdot 100$ Chlor in Prozenten.

Diese Art der Analyse heißt Gewichtsanalyse. Eine besondere Abart dieser gravimetrischen Methode, die Elektroanalyse, scheidet die zu bestimmenden Metalle einer Substanz, soweit dies bequem angängig ist, durch den elektrischen Strom auf einer Elektrode ab und bringt so das Metall oder Metalloxyd nach dem Trocknen direkt zur Wägung.

In der Maßanalyse wird die zur Umwandlung einer zu ermittelnden Substanz in eine andere nach stöchiometrischen Gesetzen notwendige Menge Reagenz dem Volumen nach gemessen, wodurch viel Zeit erspart wird. Die Lösungen enthalten im Liter gelöst ein Äquivalentgewicht des Reagenz in Grammen, bezogen auf den wirksamen Bestandteil, so daß gleiche Volumina verschiedener Reagenzien einander chemisch äquivalent sind, sich gegenseitig gerade zur Reaktion verbrauchen. Solche Lösungen heißen normal, das Gewicht des im Liter gelösten Stoffes daher auch anstatt Äquivalentgewicht das Normalgewicht.

Beispiel: a g einer schwefelsäurehaltigen Substanz verbrauchen b ccm einer Normallösung Kalilauge oder Natronlauge. Diese Menge ist natürlich äquivalent b ccm Normallösung Schwefelsäure, welche also im Liter das Normalgewicht oder Äquivalentgewicht an Schwefelsäure enthält. Da zwei einwertige H' in einem Mol Schwefelsäure H_2SO_4 wirksam sauer sind, so ist das Normalgewicht, welches im Liter Normallösung gelöst wäre, gleich dem halben Molekulargewicht, = 9 8/2 g und die untersuchte Lösung enthält daher $\frac{b \,.\, 0{,}049 \,.\, 100}{a}$ Schwefelsäure in Prozenten.

Gasanalyse. Aus einem Gemenge von Gasen werden die einzelnen Bestandteile am bequemsten durch Absorptionsmittel herausgenommen, aus der Volumendifferenz wird dann auf das Volumen des absorbierten Gases und daraus auf sein Gewicht geschlossen. Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbiert unter Bildung von Kaliumkarbonat, Sauerstoff durch alkalische Pyrogallollösung oder durch Phosphor bei Gegenwart von Wasser unter Oxydation dieser Stoffe, Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung, Wasserstoff durch fein verteiltes (kolloides) Palladium usf.

Bei der Elementaranalyse der organischen Substanzen, welche wenig oder gar nicht ionisiert sind, werden nach vorheriger gewaltsamer Zerstörung des Molekulargefüges in geschlossenen Apparaten durch Verbrennung mit Sauerstoff, konzentrierter Salpetersäure oder durch Glühen mit Sauerstoff abgebenden Oxyden, z. B. Kupferoxyd, die einzelnen Elemente — es handelt sich meist nur um Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel — aus der Menge entstandener Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, Wasser, Schwefelsäure bestimmt oder direkt als Element gemessen, wie der Stickstoff, der als Gas dabei entwickelt werden kann. Der Sauerstoff wird aus der Differenz berechnet.

Spezieller Teil der anorganischen Chemie.

Die Aristotelischen Elemente der Alten, das Wasser, die Luft, die Erde sind längst als Verbindungen und Elementargemenge erkannt, das Feuer als eine Erscheinungsform chemischen Energieumsatzes. Die wesentlichsten Elementarbestandteile des flüssigen und gasförmigen Anteils unseres Planeten, des Wassers und der Atmosphäre, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sollen zuerst, darauf die der Erdkruste abgehandelt werden, und zwar diese nach ihrer Zusammengehörigkeit zu Gruppen des periodischen Systems.

Sauerstoff. Er ist das wichtigste Element durch seine Häufigkeit und durch seine wichtigen Funktionen im Haushalte der Natur. Etwa 21 Volumenprozent, bzw. 23 Gewichtsprozent der trocknen Atmosphäre sind Sauerstoff, 89% des Wassers, 47% der Erdkruste bestehen aus ihm. Er bewirkt die Oxydation aller Stoffe, wie man die Anlagerung von Sauerstoff, oder unter Wasserbildung die Entziehung von Wasserstoff bezeichnet. Nur Gold, Fluor und die Edelgase lassen sich nicht oxydieren. Eine Oxydation unter Wärme- und Lichtentwicklung ist auch der Verbrennungsprozeß der Brennstoffe an der Luft, der weitaus den größten Teil der industriellen Energie und des künstlichen Lichts liefert, und nur durch Atmung ist Oxydation und damit Leben der Tiere möglich. Die Herztätigkeit verlangt Energie, welche ihm die langsame Verbrennung der Nährmittel im tierischen Organismus bietet, die durch den Luftsauerstoff bewirkt wird oder richtiger durch die lockere Verbindung, welche er primär mit dem Hämoglobin des Blutes bildet, das Oxyhämoglobin, und durch gewisse Blutfermente, die Oxydasen, die, wie bei der Katalyse, schneller als der Sauerstoff direkt die Oxydation bewirken. Dabei verwandeln sich etwa 5% der eingeatmeten Luft — stündlich 0,5 cbm beim erwachsenen Menschen — in Kohlensäure, die ausgeatmet wird. Umgekehrt brauchen die grünen Pflanzen zu ihrem Aufbau neben Wasser die Kohlensäure als wichtigstes Nahrungsmittel brauchen, indem sie mit Hilfe des Chlorophylls dem Kohlendioxyd den Sauerstoff entziehen, d. h. es reduzieren, wodurch gleichzeitig der Kohlenstoff mit Wasser zu Zellstoff, Stärke, Zucker u. a. von der Pflanze synthetisiert wird (vgl. Abschnitt VII).

In dicken Schichten erscheint der sonst farblose Sauerstoff blau, und man hat früher die blaue Farbe des Himmels darauf zurückgeführt, während man jetzt weiß, daß diese Bläue lediglich eine Reflexion und Farbenstreuung von den gasförmigen, festen und flüssigen Teilchen der Luft ist. Seine Löslichkeit in Wasser, bei 15° 3,4 Volumen in 100 Vol. Wasser, gestattetauch dort Atmung der Wassertiere.

Die Verflüssigung des Sauerstoffs, wie auch des Stickstoffs und damit der Luft, und allgemein aller Gase gelingt nach dem Prinzip (C. Linde 1896) der wechselweisen starken Kompression unter gleichzeitiger Kühlung

nach dem Gegenstromprinzip und Entspannung der komprimierten und abgekühlten Gase durch ein Ventil unter Minderdruck, also ohne Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre, bis ihre Temperatur allmählich unter die kritische Temperatur sinkt. Oberhalb dieser für jedes Gas charakteristischen Temperatur, für Sauerstoff — 119°, findet Verflüssigung auch unter Druck nicht mehr statt. Der zur Verflüssigung bei der kritischen Temperatur nötige Druck heißt der kritische Druck. Er beträgt für Sauerstoff 50 atm., und der zur Verflüssigung nötige Druck sinkt mit der Temperatur. Durch Verdampfung eines Teils der aus dem Verdichtungsapparat ausströmenden Flüssigkeit sinkt die Temperatur der zurückbleibenden so tief, daß sie jetzt schon unter Atmosphärendruck als Flüssigkeit auszufließen vermag und beständig wird.

Bei konstant bleibendem Drucke, also z. B. dem atmosphärischen, muß der Siedepunkt eines flüssigen Gemisches stets steigen, so daß aus flüssiger Luft zuerst Stickstoff mit dem niedrigeren Siedepunkt — 195,5°, sodann erst Sauerstoff von der höheren Siedetemperatur bei — 182,5° entweicht. Man gewinnt dadurch technisch die beiden Gase aus der Luft getrennt: fraktionierte Destillation.

In den Handel kommen die Gase unter 150 Atm. Druck in Stahlzylindern komprimiert, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, oder auch als Flüssigkeiten, falls ihre kritische Temperatur höher als die Tagestemperatur ist, wie Kohlensäure, Schwefligsäure, Ammoniak.

Eine andere technische Darstellung des Sauerstoffs ist die durch Elektrolyse von Wasser, das zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Schwefelsäure oder besser Natronlauge versetzt ist, wobei sich an den Nickelelektroden kathodisch Wasserstoff, anodisch Sauerstoff abscheidet. Eine dritte früher technisch gebrauchte Darstellung aus Baryumoxyd beruht darauf, daß bei Gegenwart einer Spur Wasser, die als Katalysator wirkt, aus der Luft Sauerstoff bei 550° unter Druck aufgenommen und bei höherer Temperatur im Vakuum von dem entstandenen Baryumperoxyd, BaO_2, wieder abgegeben wird.

Autoxydation. Solche direkte Aufnahme von Sauerstoff durch oxydierbare Stoffe bezeichnet man als Autoxydation, die dabei entstehenden Oxyde als Moloxyde oder Peroxyde, weil erfahrungsgemäß primär stets 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen wird (Engler):

$2\,Na + —O\,.\,O— = Na_2O_2$ Natriumperoxyd als Beispiel direkter Autoxydation.

$$BaO + H_2O + O_2 = Ba\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + \begin{matrix}H—O\\|\\H—O\end{matrix};$$ indirekte Autoxydation.

Das dabei direkt oder indirekt entstehende Moloxyd, wie Natriumperoxyd und Baryumperoxyd, gibt leicht 1 Sauerstoffatom, also die Hälfte des aufgenommenen Moleküls an oxydierbare Substanzen, sogen. Akzeptoren ab, während ein Oxyd, hier Baryumoxyd bzw. Natriumoxyd zurückbleibt. Dadurch wird eine größere Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs erzielt, als sie die vorangehende völlige Spaltung eines Sauerstoffmoleküls gestattet, so daß solche Moloxyde schneller zu oxydieren vermögen. So dient das Natriumperoxyd als Bleichmittel.

Man bezeichnet diese Wirkung als Sauerstoffaktivierung. Auf Bildung solcher Moloxyde, deren Herstellung mehrfach gelungen ist, ist die bakterizide, luftreinigende Wirkung ätherischer Öle zurückzuführen, des Terpentinöls und Harzes der Nadelwälder, irrtümlich oft durch Bildung von Ozon gedeutet. Zuweilen ist es in der indirekten Autoxydation neben dem Autoxydator noch eine dritte Substanz, Induktor genannt, die wie ein Katalysator in oft sehr geringen Mengen, also ohne in konstantem oder gar stöchiometrischem Verhältnis zu den beliebigen Mengen des reagierenden Akzeptors zu stehen, die Reaktion beeinflußt. Sie bildet ein Moloxyd, welches den Sauerstoff zu schnellerer Wirkung auf den Akzeptor vollständig abzuspalten vermag. Solche Induktoren sind die Ferroverbindungen, deren Notwendigkeit im Blut vielleicht dadurch bedingt wird. Manche Induktoren vermögen den Moloxydsauerstoff auch nur zur Hälfte abzugeben und ein einfaches unveränderliches Oxyd mit dem anderen Sauerstoffatom zu bilden, womit dann ihre Wirksamkeit, anders als bei Katalysatoren, zu Ende ist.

Die Oxyde werden nach der Anzahl Sauerstoffatome als Mono-, Di-, Trioxyd bezeichnet. Der Name Peroxyd, auch Superoxyd, kommt nur dem Oxyd mit einer Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen zu. Als Suboxyd, wie allgemein als Subverbindung, Subchlorid usw. bezeichnet man Verbindungen mit ungewöhnlich niedriger Valenz des Metallatoms für andere Elemente, z. B. Calciumsubjodid, Ca J.

Die chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs sind die der Luft, nur verstärkt entsprechend der fünfmal größeren Konzentration, und weil bei der Wärmeentwicklung einer Reaktion der indifferente Stickstoff der Luft die Temperaturerhöhung stark vermindert. Ein glimmender Holzspan entflammt lebhaft im Sauerstoff, was zu seinem Nachweis dient. Schwefel, Kohle, Diamant, Eisen verbrennen mit glänzender Lichterscheinung zu ihren Oxyden, wenn man die geringe Anfangsgeschwindigkeit durch einleitendes Erhitzen der festen Körper erhöht, ihren „passiven Reaktionswiderstand" überwindet. Phosphor absorbiert schnell beim Erhitzen, langsam schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, den Sauerstoff unter Bildung von Phosphorsäureanhydrid, aus welchem bei Gegenwart von Wasser die leichtlösliche Phosphorsäure entsteht, was zur gasvolumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs benutzt wird. In flüssigem Sauerstoff verbrennt Kohle beim Anzünden infolge der unvergleichlich größeren Konzentration trotz der niedrigen Temperatur des Sauerstoffs explosiv, so daß man ein Gemisch von flüssiger Luft und Kohlenstaub (Oxyliquit) vorübergehend als Sprengstoff benutzte.

Wegen der höheren Verbrennungstemperatur, die sich mit Sauerstoff, insbesondere komprimiertem, bei Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas und vor allem Acetylen erzielen läßt, benutzt man ihn mit diesen Heizgasen zur autogenen Schweißung, zum Schmelzen von Eisen, Platin und Iridium. Komprimierter Sauerstoff wird vereinzelt auch zur Atmung den Asthmatikern und Herzkranken empfohlen, ebenso zum schnellen Unschädlichmachen von eingeatmeten Giftgasen, von Kohlenoxyd und Stickoxyd.

Ozon. Läßt man auf Sauerstoff die dunkle elektrische (Glimm-) Entladung eines hochgespannten Stromes einwirken, so entsteht eine energiereichere Modifikation, das Ozon, dessen scharfer zum Husten reizender Geruch ihm den Namen gab (Schönbein). Es entsteht auf demselben Wege, nämlich durch den Ausgleich elektrischer Ladungen, in der Atmosphäre, so daß nach Gewittern der Ozongeruch oft sehr deutlich ist. Die notwendige Energiezufuhr erfährt der Sauerstoff auch durch Sonnenstrahlen kleiner Wellenlänge, also durch nicht sichtbare (ultraviolette) Strahlung. Man kann daher den elektrischen Lichtbogen im glühenden Quecksilberdampf der Quecksilberlampen, der sehr viel ultraviolette Strahlen besitzt, zur Erzeugung von Ozon benutzen, wenn solche Lampe sich im Gehäuse von geschmolzenem Quarz befindet, weil Quarz, anders als Glas, für ultraviolette Strahlung durchlässig ist. Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Gleichgewicht und verwandelt sich deshalb allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff, um so schneller natürlich, je höher die Temperatur ist. Seine Konzentration im Sauerstoff beträgt daher bei der Darstellung nur einige Prozent und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur. Erst bei sehr hoher Temperatur wird es als endotherme Substanz beständig, die aber dann schnell auf niedrige Temperatur zu bringen, abzuschrecken ist, um über die Zwischentemperatur raschen Zerfalls erhalten zu bleiben. In größerer Konzentration ist es schön blau, ist aber dann explosiv; die dunkelblaue Flüssigkeit des verdichteten Ozons, die bei — 125° siedet, kann sogar sehr gefährlich werden. Ozon kann in freiwilligem Prozesse aus Sauerstoff entstehen, z. B. bei der Autoxydation des Phosphors, indem gleichzeitig bei der Bildung von Phosphorsäure mehr als die nötige Energie frei wird, die Sauerstoff bedarf, um in Ozon überzugehen; analog ist es bei der Verbrennung von Wasserstoff in flüssiger Luft. Weil die beiden Vorgänge nur gemeinsam stattfinden, der Energiekonsument vom Energieproduzenten abhängig ist, bezeichnet man solche Prozesse als gekoppelte Reaktionen.

Das Volumen des Sauerstoffs vermindert sich bei der Bildung des Ozons, d. h. seine Dichte wächst. Aus dieser Kontraktion zusammen mit der gebildeten Menge, die analytisch durch chemische Ozonreaktionen festgestellt wird, ergibt sich die Dichte des reinen Ozons zu 24 (H = 1), so daß das Molekulargewicht als die doppelte Dichte = 48 ist, das Molekül daher aus 3 Atomen Sauerstoff (At.-Gew. = 16) besteht, seine Bildung also nach der Gleichung erfolgt:

$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$$

Infolge des höheren Energiegehalts vermag Ozon die energischsten Oxydationen auszuführen: selbst das edle Silbermetall wird als kompaktes Blech sofort geschwärzt, ein Quecksilbertropfen ebenfalls oxydiert, so daß er momentan seine Beweglichkeit verliert.

Seiner starken Oxydationswirkung wegen wird es zur Sterilisation von Trinkwasser, zur Desinfektion und zum Bleichen von Farben technisch verwendet. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß bei Erzeugung sehr konzentrierten Ozons auch noch ein Oxozon (O_4) gebildet wird (Harries).

Man bezeichnet Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung, aber sehr verschiedenen Eigenschaften, also verändertem Energieinhalt, als allotrope Modifikationen. Diese Allotropieerscheinung findet sich auch noch bei vielen anderen Elementen, z. B. beim Kohlenstoff (Graphit, Diamant, Kohle), beim Phosphor (roter, farbloser, metallischer), beim Schwefel (rhombischer, monokliner, amorpher), beim Arsen, Antimon u. a. So kleine Energiedifferenzen indessen, wie sie Oberflächenverschiedenheiten hervorbringen, z. B. am violetten und roten Eisenoxyd, gelben und roten Quecksilberoxyd (vgl. S. 135), fallen im allgemeinen nicht unter den Begriff der Allotropie.

Wasserstoff. Es ist das leichteste Gas, 14,4mal leichter als Luft; es spielt daher in der Luftschiffahrt eine große Rolle. 1 Kubikmeter wiegt 89,95 g, so daß es einen Auftrieb von mehr als 1,2 kg pro cbm in Luft und damit eine gleich große Tragfähigkeit im Ballon besitzt; denn ein cbm Luft wiegt 1,290 kg. Infolge seiner geringen Dichte ist seine Diffusionsgeschwindigkeit sehr groß, die bei allen Gasen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist (Bunsen); das Gasvolumen und die Tragfähigkeit im Ballon nehmen infolgedessen mit der Zeit ab. Durch Verminderung der Porosität, also durch Gummieren der seidenen Ballonhüllen oder Anwendung von Aluminium (Schwarz) läßt sich der Verlust reduzieren.

Die Darstellung des Wasserstoffs erfolgt aus seinen Verbindungen, also aus Säuren, Basen und vor allem aus Wasser. Er entsteht technisch als Nebenprodukt bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen unedler Metallsalze an der Kathode, so bei der elektrolytischen Herstellung von Natronlauge und Chlor aus Kochsalz; ferner aus Säuren durch unedle Metalle oder aus Basen durch manche Metalloide oder Metalle oder schließlich aus Wasserdampf, indem man diesen über glühendes Eisen leitet. Beispiele:

$$H_2SO_4 + Fe = Fe\,SO_4 + 2\,H$$
$$4\,NaOH + Si = Si\,O_4\,Na_4 + 4\,H$$
$$4\,H_2O + 3\,Fe = Fe_3\,O_4 + 8\,H.$$

Das Wasserstoffion braucht zur elektrischen Entladung im allgemeinen eine größere Spannung als ein Ion der edlen Metalle, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold, aber eine geringere als die unedlen anderen Metalle, Zink, Eisen, Baryum, Natrium, Kalium usw. Dementsprechend wird durch die letzteren aus Wasserstoffionverbindungen, den Säuren, und aus Wasser der Wasserstoff entladen und als Gas entwickelt, indem sie selbst unter Entbindung des Energieüberschusses in Metallionen (Salze) übergehen. Die Anordnung der Elemente nach der Spannung, die sie unter bestimmten Vergleichsverhältnissen zur elektrischen Entladung und Abscheidung benötigen und die als Arbeit beim umgekehrten Prozeß der Bildung von chemischen Verbindungen dieser Elemente sich gewinnen läßt, nennt man die Spannungsreihe und bezeichnet den Teil, der positiver ist als Wasserstoff, als unedel, den negativeren Teil als edel.

Als billigstes Material zur technischen Darstellung des Wasserstoffs benutzt man das Wassergas, das zu Heizzwecken aus Wasserdampf durch glühende

Koks gewonnen wird: $H_2O + C = H_2 + CO$ und aus gleichen Volumen von Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht; das Kohlenoxyd wird durch erhitzten gelöschten Kalk unter erneuter Wasserstoffentwicklung herausgenommen: $CO + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2$. Auch wird zur Darstellung von Wasserstoff Acetylen als endothermes Gas durch anfängliches Erhitzen zur freiwilligen Zersetzung gebracht, wobei sehr feiner Ruß als wertvolles Nebenprodukt zur Herstellung chinesischer Tusche gewonnen wird: $C_2H_2 = C_2 + H_2$.

Der Siedepunkt flüssigen Wasserstoffs, -253^0, liegt nur 20^0 über dem absoluten Nullpunkt, dem tiefsten nach der Wärmelehre möglichen Temperaturpunkt. Erst in seiner Nähe zeigen sich Abweichungen von der gesetzmäßigen gleichartigen Volumenabhängigkeit von Temperatur und Druck, so daß man die Temperaturausdehnung des Wasserstoffs zur Grundlage der Thermometrie macht. Nur Helium hat einen noch niedrigeren Siedepunkt -269^0; Wasserstoff erstarrt bei -259^0.

Manche Metalle absorbieren Wasserstoff in größeren Mengen, z. B. Palladium bis zum 1000fachen Betrage des eigenen Volumens, ohne daß dies im stöchiometrischen Verhältnis geschähe, also zu einer reinen chemischen Verbindung führte. Aus der kontinuierlichen Änderung des Verhältnisses von absorbierter Gasmenge zum Gasdruck (Henry) schließt man auf eine Lösung des Wasserstoffs in den Metallen und zwar unter Spaltung seiner Molekeln in Atome.

Die scharf definierten Lichtarten glühenden Wasserstoffs, wie sie durch Entladungen im evakuierten Plückerrohr als rote α-, blaugrüne β-, blaue γ- und violette δ-Linie im Spektralapparat sich zeigen, werden zu Messungen optischer Konstanten im homogenen Licht, zur Bestimmung von Lichtbrechung (Refraktometrie), Lichtdrehung (Polarimetrie) und Lichtstreuung (Dispersionsmessung) benutzt.

Wasserstoff ist ein in Luft brennbares Gas, wobei es mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bildet; da aber die Flamme nur eine Lichtentwicklung darstellt, als Begleiterscheinung einer mit Wärmeentbindung verknüpften chemischen Gasreaktion, so ist die Brennbarkeit nur eine relative Eigenschaft, und Luft oder Sauerstoff brennt ebenso in Wasserstoff wie umgekehrt. Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung ist sehr groß, 34,5 große Kalorien für 1 g Wasserstoff; es vereinigen sich daher die für Wasserbildung berechneten Gasmengen im Verhältnis von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit Explosion (Knallgas), und zwar oberhalb 100^0 zu 2 Volumen Wasserdampf, die sich bei niedrigerer Temperatur als Flüssigkeit kondensieren, entsprechend der Molekulargleichung: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Im gleichen Volumenverhältnis entstehen natürlich auch die beiden Gase durch Elektrolyse von Wasser. Weil die Knallgasflamme keine indifferenten anderen Gase enthält, sondern nur Wasserstoff, Sauerstoff und ihr Produkt, den Wasserdampf, so ist sie nur klein, ihre Temperatur aber hoch, etwa 2500^0. Sie wäre aber noch um einige 1000^0 höher, wenn sich Knallgas bei höherer Temperatur noch zu Wasser verbinden könnte. Das Gleichgewicht des Wasserdampfs mit seinen Bestandteilen liegt

indessen so, daß bei 2000° bereits 0,5%, bei 2500° schon 4% Knallgas unverbunden bleiben. Früher wurde es zur Intensivlichterzeugung benutzt durch Erhitzung von Substanzen, deren Strahlung bei hoher Temperatur sehr wächst: es war das Kalk- und Zirkonlicht für Projektionslampen, die aber jetzt durch Bogenlicht ersetzt sind. Die hohe Temperatur und kleine Flammengasmenge bedingt eine große Explosionsgeschwindigkeit des Gases, so daß in einem besonders konstruierten Hahn (Daniell) Sauerstoff und Wasserstoff erst an der Entzündungsstelle zusammentreten dürfen, nicht wie beim Bunsenbrenner Leuchtgas und Luft zur guten Durchmischung schon vorher im Mischrohr des Brenners.

Auch mit dem Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich der Wasserstoff unter Wasserbildung, wenn bei diesem Vorgang mehr Energie frei wird, als zur Entziehung des Sauerstoffs, zur Reduktion der Oxyde zu Metallen, aufzuwenden ist. Man benutzt dies zur Darstellung reiner Metalle.

Bei der Oxydation von Wasserstoff in Sauerstoff bildet sich primär ein Peroxyd, das Hydroperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, das nur bei Abkühlung der Wasserstofflamme, z. B. an einem Eisstück, zu erhalten ist, bei der höheren Temperatur der ungekühlten Flamme sich aber wie die Moloxyde allgemein mit dem Akzeptor weiter umsetzt zu Wasser: $H_2O_2 + H_2 = 2\,H_2O$, so daß das Zwischenprodukt nicht wahrgenommen wird. Bei stiller elektrischer Entladung durch ein Gemisch von Sauerstoff mit großem Überschuß von Wasserstoff und starker Kühlung wird es als Hauptprodukt erhalten, ein weiterer Beweis, daß das Primärprodukt der Oxydation ein Moloxyd ist. Als Stufenregel bezeichnet man diesen allmählichen Verlust an freier Energie durch mehrere chemische Reaktionen über unbeständige Zwischenstufen hinweg unter Verlust jeweils geringer Energiemengen zur beständigsten Endstufe, zum Gleichgewicht. Stufenregel.

Das Wasserstoffsuperoxyd (Thénard 1818) entsteht aus Peroxyden, z. B. aus Natriumperoxyd mit Wasser, oder aus Baryumperoxyd mit Säure, und wird durch Destillation im Vakuum gereinigt, eine 30%ige Lösung heißt im Handel „Perhydrol". Da es im Ungleichgewicht ist, so zerfällt es freiwillig in Wasser und Sauerstoff, der daher gegen Reduktionsmittel stärker als atmosphärischer Sauerstoff wirken muß. Hydroperoxyd oxydiert deshalb stark und bleicht ohne Nebenwirkung Farben, da sich nur Wasser als Endprodukt bildet, so daß es technisch zum Aufhellen von Haaren, Federn und Elfenbein und zur Desinfektion verwendet wird. Die freiwillige Zersetzung wird katalytisch durch sehr viele Stoffe, besonders Edelmetalle, Platin, auch durch manche Metalloxyde wie Braunstein, ebenso durch Alkalien stark beschleunigt. Es muß daher in ganz glatten, paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden, am besten in schwachsaurer Lösung.

Wasser. Die Erdoberfläche ist zu mehr als $^4/_5$ mit Wasser bedeckt. Die natürlichen Wässer enthalten gelöste Stoffe, die der Erde und Luft entstammen.

Im Ozean ist etwa 3,5% Salz, nach Clarke so viel, daß Deutschland sich daraus mit einer 35 Kilometer hohen Salzschicht bedecken könnte. Es reichert sich im Meer an, weil der Boden und seine Vegetation wohl das Kalium der verwitternden Mineralien adsorbiert und verbraucht, nicht aber oder nur in geringem Maße das Natrium, das noch dazu von den Tieren abgeschieden, in die Flußläufe und das Meer gelangt. Bei dem großen natürlichen Destillationsprozeß, dem durch Verdunstung das Meer unterliegt, bleiben wie bei der schnellen Destillation die nicht flüchtigen Salze zurück. Im Mittelmeer mit großer Verdunstung sind bereits 3,8%, im Toten Meer aber 22% Salz. Wird ein Meeresbecken vom regelmäßigen Zufluß des Destillats, von den vom Regen gespeisten Bächen und Flüssen abgeschlossen, so bilden sich durch völlige Verdunstung Salzlager, wie in Staßfurt, die schichtenweise, nach ihrer Löslichkeit abgeschieden, Gips und Anhydrit (d. h. wasserfreier Gips) sowie die Meersalze enthalten, nämlich Steinsalz und als oberste leichtest lösliche und daher zuletzt abgeschiedene Schicht die in geringerer Menge auftretenden Salze der Magnesium- und Kaliumverbindungen der sog. Staßfurter Abraumsalze: Carnallit, Kainit, Sylvin. Meistens fehlen aber in den Salzlagern diese letzteren leichtest löslichen Salzschichten, weil sie zufolge Ablaufs der letzten Mutterlaugen in Verlust gerieten.

Heilquellen. Enthalten die Wässer heilkräftige Stoffe, wie das Eisen der Stahlbäder, Lithium (in Baden-Baden), Arsen (Levico, Roncegno, Dürkheim) oder Radium- bzw. Radiumemanation (Gastein, Baden), Magnesiumsulfat und Natriumsulfat der Bitterwässer, Schwefelwasserstoff der Schwefelbäder (Aachen, Weilbach), oder Kochsalz (Nauheim), das besonders in den Solen vorkommt (Kreuznach), oder entsprudeln sie heiß dem Boden (Baden-Baden, Wiesbaden, Karlsbad, Geysir), so werden sie als Heilquellen, die letzteren speziell als Thermalquellen bezeichnet. Kohlensäurehaltige Wässer heißen Säuerlinge. Wasser vermag etwa sein gleiches Volumen Kohlensäuregas zu lösen und unter dem Druck der Erdrinde mehr, entsprechend dem Henryschen Gesetz proportional dem Drucke. Bei Druckaufhebung an der Erdoberfläche wird der Überschuß dann sprudelnd und aufschäumend oder nur perlend abgegeben. Von anderen Gasen löst sich noch mehr, so von Ammoniak und Salzsäure etwa 1000 Volumen bei 0^0, meist unter Wärmeentwicklung, so daß erst beim Erwärmen umgekehrt das Gas wieder abgegeben wird.

Fast alle natürlichen Wässer enthalten Kalk, indem die Kohlensäure der Luft den in der Natur weit verbreiteten unlöslichen Kalkstein in lösliches Calciumhydrokarbonat $Ca(HCO_3)_2$ umwandelt. Solches Wasser gibt bei der Benutzung als Kesselspeisewasser in der Wärme die Kohlensäure wieder ab, wodurch unlösliches Calciumkarbonat $CaCO_3$ sich zurückbildet und als Kesselstein ausfällt. Besonders gefürchtet ist der Kesselstein, welcher außerdem gipshaltig ist, weil der Gips sich nur langsam infolge Verdampfung und Sättigung aus dem Wasser abscheidet, dadurch steinhart haftet und nur durch starkes Klopfen entfernt werden kann. Kalkhaltiges Wasser heißt hart, weil es mit Seife, dem fettsauren Natron oder Kali keinen Schaum gibt infolge

Bildung unlöslichen fettsauren Kalks, im Gegensatz zu kalkfreiem Wasser, das leicht Schaum erzeugt und sich dadurch beim Waschen weich anfühlt. Zur Bestimmung des Kalkgehalts im Wasser benutzt man daher auch eine Seifenlösung bestimmter Konzentration, deren Verbrauch in ccm, bis Schäumen bemerkbar wird durch einen kleinen Überschuß an Seife, die „Härtegrade" angibt. Gereinigt wird das Wasser von Kalksalzen durch ihre Abscheidung mit Soda und gelöschtem Kalk infolge doppelter Umsetzung, wobei neben dem unlöslichen Kalkniederschlag nur leicht lösliches Glaubersalz aus Gips entsteht:

$$Ca\,SO_4 + Na_2CO_3 = Ca\,CO_3 + Na_2\,SO_4$$
$$Ca\,(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,Ca\,CO_3 + 2\,H_2O.$$

Absolut reines Wasser, frei auch von Kohlensäure, schmeckt fad und zeigt so gut wie keine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, ein Würfel von 1 qcm Querschnitt leitet schlechter als ein Quecksilberprisma gleichen Querschnitts von 1 Million km Länge. Als ausgezeichnetes Dielektrikum, 80mal besser als Luft, vermag es daher die weitgehende elektrolytische Dissoziation der gelösten Stoffe unter Bildung geladener Ionen zu begünstigen. Sein Gefrierpunkt unter atmosphärischem Druck gilt als Nullpunkt der thermometrischen Temperaturskalen nach Celsius und Reaumur, sein Siedepunkt ist der zweite Fixpunkt, welcher der Gradzahl 100 bzw. 80 der beiden Skalen entspricht. Da Wasser eine der wenigen Substanzen ist, die beim Erstarren sich ausdehnen, beim Schmelzen sich zusammenziehen, so wird nach dem Satz vom kleinsten Zwange durch Druck das Erstarren gehindert, das Schmelzen begünstigt; für je eine Atmosphäre Überdruck liegt der Schmelzpunkt um $0{,}008^0$ unter 0^0, während für die meisten anderen Substanzen der Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird. Eis hat daher ein größeres Volumen als Wasser, d. h. ein geringeres spez. Gewicht ($= 0{,}9167$ bei 0^0; $H_2O = 0{,}9999$), so daß es auf dem Wasser schwimmt und das darunterliegende Wasser vor der atmosphärischen Abkühlung und damit Flüsse und Teiche vor völligem Ausfrieren schützt. Die Ausdehnung des Wassers beim Erstarren fördert wesentlich die Verwitterung und Zerklüftung der Gesteine, die oberflächlich und in Spalten Wasser enthalten, und trägt daher zur Bildung der Ackerkrume bei und zu ihrer natürlichen Versorgung mit dem Kali des Gesteinfeldspats. Wasser hat bei 4^0 seine größte Dichte, die als Grundlage des spez. Gewichts der Stoffe $= 1$ gesetzt wird.

Der Dampfdruck des Wassers steigt logarithmisch mit der Temperatur, beträgt bei 100^0 1 Atm., bei 120^0 aber schon 2 Atm., bei 200^0 15, bei 300^0 86, bei 370^0 etwa 200 Atm. — Dies ist der kritische Druck des Wasserdampfes bei dieser seiner kritischen Temperatur. — Hier haben sich also der Dampf und die Flüssigkeit in ihrer Dichte bis zum Gleichwerden genähert, so daß ihr Grenzmeniskus verschwindet und keine Dampfblasenentwicklung in der Flüssigkeit, kein Sieden mehr zu beobachten ist. Die Änderung des Siedepunkts mit geändertem Druck kann zur barometrischen Höhenbestimmung dienen. Feuchte Luft ist leichter als trockene, weil Wasserdampf spez. leichter ist; niedriger Barometerstand zeigt daher zumeist größeren Feuchtigkeitsgehalt, Neigung zum Regnen an. Beim Siedepunkt ist der Wasserdampf

gesättigt, überhitzter Dampf ist der über seinen Siedepunkt hinaus auf höhere Temperatur erhitzte. In der Ruhe sättigt sich die Luft mit Wasserdampf bis zum Partialdruck, der herrschenden Temperatur entsprechend, der bei 0° noch 4 mm Quecksilbersäule beträgt. Durch Diffusion und Temperaturunterschiede bleibt die Luft aber ungesättigt, trockene Luft ist nur zu etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$, feuchte zu $^2/_3$ gesättigt. Chemisch gebundenes Wasser, z. B. Krystallwasser, hat geringere Tension; man entzieht daher der Luft und anderen Stoffen ihr Wasser durch „hygroskopische" Substanzen, Trockenmittel, die das Wasser binden, z. B. Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, z. B. in abgeschlossenen Gefäßen, den Exsikkatoren, wie sie in chemischen Laboratorien viel benutzt werden. Zerfließlich ist ein Stoff, wenn seine gesättigte Lösung einen kleineren Wasserdampfdruck hat, als der atmosphärische Wasserdampf, umgekehrt tritt in trockener Luft Verwitterung krystallwasserhaltiger Stoffe unter Wasserverlust ein.

Die spez. Wärme des Wassers, d. h. die zur Erhöhung seiner Temperatur von 0 auf 1° benötigte und auf das Gramm als Gewichtseinheit bezogen als kleine Calorie (cal) bezeichnete Wärmemenge, ist größer als die der meisten anderen Stoffe. Die große Menge Wasser des menschlichen Körpers, der 63% davon enthält, trägt daher wesentlich zu seiner Temperaturkonstanz bei. Der 1000fache Betrag der kleinen Calorie, also der für 1 kg benötigte, heißt große Calorie (Cal). Die zur Verdampfung von 1 kg Wasser von 100° C benötigte Wärme, die „latente" Verdampfungswärme, ist ebenfalls sehr groß = 540 Cal, so daß der Dampf als Wärmespeicher und zum Heizen dient; denn ein kg Dampf gibt mit 5,4 kg Eiswasser 6,4 kg Wasser von 100°. Auch das Schmelzen des Eises bedarf großer Wärmezufuhr, die „latente" Schmelzwärme beträgt 80 cal/g, so daß Eis als Konservierungsmittel dient, indem es größere Stoffmengen auf 0° zu erhalten und damit Fäulnisprozesse sehr zu verlangsamen vermag.

Wasser ist schon in mäßiger Schichtdicke von blauer Farbe; das hexagonal kristallisierte Eis ist noch dunkler blau, was an Gletschern sehr deutlich wird. Die häufige grüne Farbe des Wassers ist durch gelbstichige pflanzliche Stoffe oder auch mineralische — Eisenoxydhydrat — in feinverteilter Colloidform bedingt.

Stickstoff, franz. Azote genannt, weil das Gas den Atmungsprozeß der Tiere nicht unterhält, hat als wesentlicher Bestandteil des Eiweiß einen wichtigen Anteil am Aufbau und Stoffwechsel des tierischen und pflanzlichen Organismus. Er ist besonders im Muskel und Nerv, wie im Samen enthalten.

Nur wenige Pflanzengattungen, z. B. die Leguminosen, also Hülsenfrüchte und Klee, vermögen den Elementarstickstoff der Luft direkt zu assimilieren durch Mitwirkung bestimmter Bakterien in den Wurzelknötchen der Pflanzen (Hellriegel). Abgesehen von dieser „Gründüngung" wird dem Pflanzenboden der notwendige Stickstoff zum Eiweißaufbau in Form von Ammoniak- oder Salpetersäurederivaten zugeführt. Der Guano und Salpeter

sind die natürlichen Kunstdünger dieser Art, die an der Westküste Südamerikas — Chile, Peru — gefunden werden. Sie sind das Produkt der Verwesung von Eiweißstoffen der Tierexkremente, die bei Gegenwart von Salzen und unter Mitwirkung nitrifizierender Bakterien stattgefunden hat. Den Stickstoff der Luft für landwirtschaftliche Zwecke und der chemischen Industrie nutzbar zu machen, ist erst in neuester Zeit gelungen durch seine Überführung in Salpeter, in Ammoniak oder Kalkstickstoff, so daß ein Verlust an gebundenem Stickstoff für die Kultur, wie die Zerstörung von Kalisalpeter oder von organischen Nitroprodukten bei der Explosion von Schießpulver, oder auch der Eiweißverlust bei der Schwemmkanalisation ohne Rieselfelder ihn mit sich bringt, nicht mehr wie früher unersetzlich ist.

Salpeter.

Zwecks Salpeterherstellung aus Luft wird durch hochgespannten Wechselstrom zwischen gekühlten Elektroden ein Lichtbogen erzeugt und durch elektromagnetische Kräfte zur großen schmalen Scheibe verblasen (Birkeland und Eyde). Senkrecht dazu wird der vorgewärmte Luftstrom hindurchgedrückt, von dem ein Teil dadurch für einen Augenblick auf hohe Temperatur gelangt, aber auch ebenso schnell wieder sich abkühlt, „abgeschreckt" wird. Mit steigender Temperatur wird Stickoxyd NO als endotherme Verbindung beständiger, es bildet sich daher aus Luft im Lichtbogen, bei 3000° zu etwa 4 bis 5 Vol.-%, ohne bei der Abkühlung wieder zu zerfallen. Aus dem Stickoxyd bildet sich nach dem Abkühlen unterhalb 600° an der Luft braunes Stickstoffdioxyd: $NO + O = NO_2$, das mit Kalk ein Gemenge von Calciumnitrit und -nitrat gibt, oder mit Luft und Wasserdämpfen in Absorptionstürmen zu verdünnter Salpetersäure sich oxydiert. Durch Neutralisation der Säure mit Kalk entsteht daraus der Kalksalpeter:

$$4\,NO_2 + 2\,Ca(OH)_2 = Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,NO_2 + O + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Ammoniak.

Die Darstellung von Ammoniak NH_3 aus dem Stickstoff der Luft geschieht dadurch, daß die an sich außerordentlich langsame Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei etwa 700° bis zum Gleichgewicht von wenigen Vol.-% durch einen Katalysator (Haber) — Osmium, Uran, Eisen — beschleunigt wird. Bei noch niedereren Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht der exothermen Reaktion für größere Ausbeuten günstiger wäre, ist die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Anwendung der genannten Katalysatoren zu gering. Nach dem Satze vom kleinsten Zwange wird durch Druck von etwa 200 Atm. die Ausbeute erhöht, das Gleichgewicht nach rechts verschoben: $N + 3\,H = NH_3$, das entstehende Ammoniak aber bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur unter diesem Drucke gleichzeitig verflüssigt und dadurch aus den Reaktionsgasen fortdauernd herausgeschafft.

Kalkstickstoff.

Zu Kalkstickstoff wird das Stickgas, wenn es in Calciumcarbid bei etwa 1000 bzw. 700° eingeleitet wird (Frank — Caro), das durch Zusätze von Chlor- und Fluorcalcium zum Erweichen gebracht und dadurch reaktionsfähiger gemacht wird. Dabei bildet sich neben Kohle Calciumcyanamid:

$C_2Ca + N_2 = C + CN_2Ca$, das als Dünger sich mit dem Wasser des Bodens allmählich umsetzt zu kohlensaurem Calcium unter Ammoniakentbindung:

$$CN_2Ca + 3\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_3.$$

Stickgas erhält man aus der Luft durch ihre fraktionierte Destillation oder durch Absorption des Fünftels Sauerstoff mit chemischen Mitteln, glühendem Kupfer oder Eisen, jedoch verunreinigt mit den Edelgasen der Luft: Edelgase. Helium, Argon, Neon, Krypton und Xenon. 0,94 Vol.-% oder 1,3 Gew.-% Argon sind in der Atmosphäre enthalten, die übrigen Gase nur in Spuren. In 1 cbm Luft sind etwa 4 ccm He, 12 ccm Ne, 0,05 ccm Kr und 0,06 ccm X. Da das Argon um die Hälfte spez. schwerer ist als reiner Stickstoff, wie man ihn aus seinen chemischen Verbindungen, z. B. durch Erhitzen von Ammonnitrit darstellt — $NH_4NO_2 = 2\,H_2 + N_2$ —, so führte die Differenz der spez. Gewichte des aus Luft und aus chemischen Verbindungen gewonnenen Stickstoffs zur Entdeckung des Argons (Rayleigh 1892), welche die der anderen Edelgase im Gefolge hatte (Ramsay 1898). Neon, Krypton und Xenon werden durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft gewonnen. Helium, das seinem Vorkommen in der Sonne seinen Namen verdankt und auch in anderen Fixsternen sich findet, entwickelt sich beim Erhitzen aus radiumhaltigen Uranmineralien, wie Fergusonit, Cleveit, in denen es, wie man vermutet, durch Zerfall der darin enthaltenen radioaktiven Elemente aus deren α-Strahlung entstanden ist.

Das Argon gewinnt man aus den schwerer flüchtigen Rückständen der flüssigen Luft durch Absorption des noch vorhandenen Sauerstoffs und Stickstoffs mit glühendem Magnesium, auch mit Calciumcarbid, oder durch elektrische Entladungen in Gegenwart von Alkali, mit dem sich Stickstoff und im Überschuß zugefügter Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat verbinden.

Die Edelgase zeigen noch mehr als Stickstoff chemische Indifferenz, so daß ihr relatives Atomgewicht, die kleinste Menge, mit welcher ein Element in das Molekül einer Verbindung eintritt, nicht sicher bekannt ist; sie verbinden sich mit keinem der bekannten Elemente. Sie leiten den Schall normal, und daraus ergibt sich für sie als Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen $c_p : c_v = 5 : 3$, der größtmögliche Wert, und daraus der Schluß, daß ihr Molekül einatomig ist, daß es keine wärmeabsorbierende Innenbewegung hat, da durch solche Innenbewegung c_p und c_v gleichmäßig wachsen, der Bruch also kleiner werden müßte. Auch dem Quecksilberdampf, dessen Molekül sich aus der Dampfdichte als einatomig ergibt, kommt normale Schalleitung zu. Daher hat man dem Xenon mit dem Molekulargewicht 130 dieselbe Zahl als Atomgewicht zuerteilt, es ist abgesehen von den radioaktiven Emanationen das schwerste der Edelgase; dem Krypton analog den Wert 83, dem Neon den Wert 20, dem leichtesten Teil des verflüssigten Rohargons, während Helium mit dem Mol.-Gewicht = Atomgewicht = 4 nach Wasserstoff das leichteste Gas ist, das erst bei — 268,5°, also kaum 5° über dem absoluten Nullpunkt siedet. Stickstoff siedet bei — 196° und wird bei — 211° fest. Helium wird daher für tiefste Temperaturen als Füllung von Thermo-

metern anstatt Luft verwendet, die bei — 190°, in der Nähe ihrer Verflüssigung, schon um 1° falsche Werte zeigt.

Mangels irgend welcher chemischen Charakteristik dient das Linienspektrum der Edelgase im Plückerrohr zur Identifizierung, das bei bestimmten Drucken, unter denen das Gas steht, auch bestimmte Linien aufweist, deren Gesamtheit beim Argon als rotes, bzw. blaues, weißes und grünes Spektrum bezeichnet wird. Für das Helium ist das Licht von der Wellenlänge 587,6 μμ charakteristisch, das als Linie D_3 in den Fraunhoferschen Linien des Sonnenlichts bezeichnet wird, während der Natriumlinie der Wert 589,6 μμ zukommt. Für Neon sind orange Linien, für Krypton und Stickstoff grüne, für Xenon blaue Linien charakteristisch.

Die große Verdampfungswärme, welche verflüssigte oder fest gewordene Gase beim Sieden oder Sublimieren brauchen, dient zur Erzeugung der niedrigsten Temperaturen, so daß z. B. in verdampfender fester Kohlensäure das Quecksilber sofort erstarrt, in flüssiger Luft Äther und Alkohol fest wird.

Das erwähnte farblose Stickoxyd NO tritt unterhalb 600° mit Sauerstoff zum braunroten Stickdioxyd NO_2 zusammen in exothermem Vorgange, der also bei niederer Temperatur, und zwar bei 150°, quantitativ verläuft. Bei noch niedrigerer Temperatur, unterhalb 140°, quantitativ unterhalb 0°, entsteht durch Zusammentritt von 2 Molekeln Stickdioxyd das farblose Stickstofftetroxyd N_2O_4, wieder exotherm: es ist unterhalb 26° flüssig, unterhalb — 10° fest. Stickstofftetroxyd bildet wie Stickstoffdioxyd mit Wasser ein Gemenge von Salpetrigsäure und Salpetersäure, mit überschüssigem Sauerstoff nur Salpetersäure. Das braune stark giftige Gas NO_2 entsteht durch Reduktion von Salpetersäure und durch Sauerstoffaufnahme aus Stickoxyd, das bei der Reduktion von Salpetrigsäure sich bildet. Beim Bruch von Salpetersäure-Ballons sind daher schon häufig durch Stickstoffdioxydbildung infolge Reduktionsprozesses durch die organischen Verpackungsstoffe Stroh und Holz tödliche Vergiftungen hervorgerufen worden. Stickoxyd.

In anderem atomistischen Verhältnisse finden sich Stickstoff und Sauerstoff im Stickoxydul N_2O, dem Lachgas (Davy), das aus Ammonnitrat durch Erhitzen entsteht: $NH_4NO_3 = H_2O + N_2O$, und seinen Namen der physiologischen rauscherzeugenden Wirkung verdankt; es wurde früher als Anästhetikum bei zahnärztlichen Operationen mit Luft gemischt verwendet. Es ist eine endotherme Verbindung, die daher sich ebensowenig wie Stickoxyd aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur gewinnen läßt, im Gegenteil leicht den Sauerstoff an reduzierende Stoffe unter Energieentwicklung abgibt und daher noch stärker als Sauerstoff oxydiert, auch einen glimmenden Span zur Flamme entfacht. Es erscheint der Formel nach als Anhydrid der untersalpetrigen Säure $N_2O_2H_2$, aus welcher es unter Wasseraustritt auch sich bildet, ohne daß aber der rückläufige Prozeß möglich ist. Eine zweite Verbindung gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße wie diese bezeichnet man als Nitramid, $NO_2 . NH_2$, und faßt anch wohl nach einer hypothetischen Vorstellung die beiden gleichteiligen Stoffe — Isomere — nicht Stickoxydul.

als strukturisomer, d. h. durch Bindung verschieden, sondern als raumisomer oder stereoisomer* auf mit räumlich verschiedener Stellung der gleichgebundenen Atome:

Untersalpetrige Säure	Nitramid
HO — N	HO — N
|	||
HO — N	N — OH
Leichte Wasserabspaltung	Wasserabspaltung gelingt schwer.

Die Salpetersäure HNO_3 ist die wichtigste Stickstoffverbindung, die aus natürlichem Nitrat, dem Chilesalpeter, mit nicht zu konzentrierter Schwefelsäure sich bildet: $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$. Der Rückstand, das entstehende Mononatrium- oder saure Natriumsulfat, dient zur Herstellung von Salzsäure aus Kochsalz: $NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4$. Im Vakuum oder auch im lebhaften Luftstrome wird sie zu fast reiner Salpetersäure konzentriert, weil bei geringerem Partialdruck die Destillation bei niedriger Temperatur verläuft, wodurch der freiwillige Zerfall $— 4\,HNO_3 = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,H_2O$ — der unbeständigen Salpetersäure verzögert wird und nur geringe Zersetzung eintritt. Infolge dieser Zersetzung, die durch Sonnenlicht beschleunigt wird, färbt sich konzentrierte Säure leicht rot, und solche Säure oxydiert durch den Gehalt an rotgelbem Stickdioxyd mit größerer Geschwindigkeit. Unter den Lösungen von Salpetersäure hat die mit 68% bei atm. Druck die höchste Siedetemperatur. Weil aber beim Sieden stets die Lösung höherer Siedetemperatur im Rückstand bleiben muß, so müssen konzentriertere Lösungen durch Destillation höherprozentiger Säure sich bis zu der Säure von 68% HNO_3 verdünnen, zugleich auch infolge Wasserbildung durch teilweise Zersetzung, verdünntere Lösungen aber müssen sich beim Erhitzen bis dahin konzentrieren. Diese Lösung selbst aber zeigt konstanten Siedepunkt bei 120°, wie eine hypothetische chemische Verbindung gleicher Zusammensetzung $N(OH)_5$, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, daß ihre Zusammensetzung mit dem Drucke sich ändert. Weil Säure größerer Konzentration mit dem Wasserdampf der Luft unter Kondensation zu Tröpfchen — Bläschendampf — von Säure geringerer Tension sich vereinigt, so raucht solche Säure an der Luft. Ganz analog verhält sich Salzsäure. Das spez. Gewicht der reinen Salpetersäure von 100% HNO_3 ist bei 15° 1,52 und verringert sich mit der Konzentration, die durch „Spindeln", d. h. mit dem Aräometer oder der Senkwage als Funktion der Dichte an der Hand einer empirischen Tabelle ermittelt wird.

Nitrate. Die Salze heißen Nitrate, sie zeigen die Einbasizität der Säure. Der Kalisalpeter KNO_3 wird durch doppelten Umsatz (Konversionssalpeter) aus Chilesalpeter mit Chlorkalium gewonnen, indem Natronsalpeter und Chlorkalium bis zur Sättigung in der Hitze gelöst wird. Hierbei scheidet sich Kochsalz aus, während dann beim Abkühlen sich fast reiner Kalisalpeter absetzt. Denn

* Über Stereoisomerie vergl. namentlich Abschnitt IV.

Kochsalz, und ähnlich Chlorkalium, lösen sich in der Kälte nur etwas weniger als in der Hitze, und auch bei Natronsalpeter weicht das Verhalten nicht sehr davon ab, während die Löslichkeit des Kalisalpeters mit der Temperatur stark zunimmt. Kaliumnitrat dient wesentlich zur Herstellung von Schwarzpulver und Feuerwerk, da es nicht wie Natronsalpeter hygroskopisch ist. Das Schwarzpulver besteht aus Salpeter (ca. 70%), Schwefel und Kohle (zusammen 30%) und wird fast nur noch als Jagdpulver und zum Sprengen in Steinbrüchen benutzt, wo die Rauchbildung und die geringere Treibkraft im Vergleich zu modernen Sprengmitteln nicht sehr ins Gewicht fällt, oder wo geringe Brisanz erwünscht ist.

Ammoniumnitrat, aus Ammoniak und Salpetersäure gewonnen, ist ein wesentlicher Bestandteil nicht brisanter schlagwettersicherer Sprengstoffe, die also bei geringer Wärmeentwicklung viel Gas liefern mit geringer Flammenwirkung. Es bildet in ihnen den Sauerstoffträger, welcher die Oxydation brennbarer Stoffe bewirkt. Leider ist der durch diese Verwendung sehr wichtige Stoff recht hygroskopisch, und seine Mischungen brauchen besonderen Schutz gegen Feuchtigkeit.

Andere Nitrate werden wie allgemein die Salze aus der betreffenden Base und Säure dargestellt oder direkt aus den Metallen und der Salpetersäure, wobei die Metalle unter Reduktion der Säure zu Salpetrigsäure, Stickoxyd oder gar zu Ammoniak NH_3 sich primär in Oxyd verwandeln. Nur Gold wird nicht angegriffen, auch die Platinmetalle außer Palladium nur wenig, so daß das Silber dadurch vom Gold geschieden werden kann: „Scheidewasser". Ist weniger als $^1/_4$ an Silber in der Goldlegierung, so wird dieses nicht mehr herausgelöst infolge seiner geringeren Konzentration in der Metallösung, die einen geringeren Lösungsdruck, ein edleres Verhalten bedingt, und der verdünnten Legierung muß daher bis zu $^1/_4$ an Silber (Quartation) hinzulegiert werden. Da Salpetersäure neben den Halogenwasserstoffsäuren, wie Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, zu den stärksten Säuren zählt, d. h. am stärksten ionisiert ist, so werden nur die Nitrate schwacher Basen, Eisennitrat, Platinnitrat, hydrolytisch gespalten unter Bildung unlöslicher basischer Verbindungen, wie $Fe(OH)_2 . NO_3$. Alle gesättigten Nitrate, irrtümlich auch neutrale genannt, sind löslich. Schwächere Säuren werden daher, wenn sie wenig dissoziiert oder unbeständig sind, flüchtig oder unlöslich, durch Salpetersäure aus ihren Salzen ausgetrieben, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Kieselsäure.

Wie mit Basen Salze, so bilden die Säuren mit organischen, Alkohole genannten Verbindungen Ester unter Wasser austritt, z. B. mit dem Alkohol Glycerin den Salpetersäureglycerinester, genannt Nitroglycerin:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HO . NO_2 = 3\,H_2O + C_3H_5(O . NO_2)_3.$$

Es ist der wesentliche Bestandteil der Dynamite und wird vielen Sprengstoffen einverleibt. Analog bilden sich mit den Kohlehydrate genannten Alkoholen solche Ester: so entsteht aus Zellstoff (Baumwolle) die Nitrocellulose oder Schießbaumwolle, ebenfalls ein Sprengstoff, aus dem durch oberflächliche oder durchgreifende Gelatinierung das rauchschwache Pulver gewonnen wird:

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3\,HO . NO_2 = 3\,H_2O + C_6H_7O_2(O . NO_2)_3$$

Nitrocellulose ist auch die Grundlage des Collodiums, des brennbaren Celluloids und der Nitrokunstseide. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten entstehen mit Salpetersäure die wahren Nitroverbindungen, aus Benzol das Nitrobenzol, aus Toluol das Trinitrotoluol (technisch „Trotyl" genannt), aus der Carbolsäure die Pikrinsäure, die beide als militärische Sprengstoffe zur Füllung von Granaten, Minen und Torpedos benutzt werden. Das bei allen diesen Prozessen entstehende Reaktionswasser wird durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure gebunden, um so während der Reaktion die Salpetersäure hochkonzentriert zu erhalten. Mit einem solchen Zusatz von Schwefelsäure wird die Salpetersäure in Eisenwagen transportfähig, weil wasserarme Salpetersäure Eisen nicht angreift, es „passiv" macht, sehr wahrscheinlich infolge oberflächlicher Bildung einer dünnen säureunlöslichen wasserfreien Oxydschicht. Die Gelbfärbung von Kleiderstoffen und der Haut durch konzentrierte Salpetersäure ist der analogen Bildung von Nitroverbindungen zuzuschreiben. Für die Darstellung von Farbstoffen haben diese Nitroverbindungen ebenfalls große Bedeutung. Etwa 25000 Doppelzentner beträgt dazu der Verlust, der jährlich bei der Benutzung der Salpetersäure als Katalysator zur Darstellung von Schwefelsäure im Bleikammerprozeß zu ersetzen ist.

Nitrite. Aus Nitraten stellt man durch Glühen die Nitrite dar, Salze der Salpetrigsäure, am besten aus Natriumnitrat unter Zusatz von reduzierenden Substanzen, z. B. Blei oder Kohle, das Natriumnitrit $Na\,NO_2$. Die Säure des Salzes, $H\,NO_2$, ist nur in verdünnter wäßriger Lösung beständig und leicht zersetzlich. Sie dient in der Farbstoffindustrie, um aus Anilinen die Azofarbstoffe zu erzeugen. Nitrit findet sich als Ammonsalz im Trinkwasser, in welchem Fäulnis von Eiweiß statthatte, so daß dies der Hygieniker als Anzeichen solcher Prozesse betrachtet und durch eine scharfe Farbreaktion nachzuweisen pflegt, die auf Bildung eines Azofarbstoffs beruht, und im Liter noch $^1/_{100}$ mg zu erkennen gestattet.

Die Anhydride der Salpetersäure und Salpetrigsäure entstehen durch wasserentziehende Mittel aus den Säuren. Das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 ist unterhalb — 2° eine indigblaue Flüssigkeit. Ein gemischtes Anhydrid beider ist N_2O_4 (s. oben), das deshalb mit Wasser ein Gemisch beider Säuren gibt. Daraus folgert man die Atombindung im Molekül der beiden Säuren, ihre Konstitution oder Struktur:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; = O \\ N = O \\ \quad\;\; > O \\ N = O \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} \overset{V}{N} = O \\ \quad\;\; = O \\ \quad\;\; - OH \end{array} + \overset{III}{N} \begin{array}{l} - OH \\ = O \end{array}$$

Ammoniak NH_3 ist ein Gas von eigentümlichem beklemmenden Geruch. Es löst sich sehr stark in Wasser (Salmiakgeist) und zwar unter Erwärmung, so daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit geringer wird, auch die Lösungen niedriger sieden als Wasser. Bei der Lösung tritt Volumenvermehrung ein, die Lösungen haben also geringeres spez. Gew. als Wasser, bis zu 0,87 herunter, mit etwa 40% Ammoniak; mit der Senkwage und an der Hand einer empirischen

Tabelle ist ihr Gehalt an Ammoniak bestimmbar. Der Nachweis von Ammoniak im Trinkwasser macht als Anzeichen eines Fäulnisherdes, gleich dem von Nitrit, das Wasser hygienisch verdächtig.

Ammoniaksalze.

Die Lösung verhält sich wie eine schwache Base, weshalb man OH-Ionen in der Lösung annehmen muß, nach der Gleichung gebildet:

$$NH_3 + HOH = NH_4^{\cdot} OH'.$$

Die Lösung bildet auch Salze mit Säuren, die als Kation $NH_4^{\cdot}$ enthalten: $NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$, und man bezeichnet daher dieses zusammengesetzte Kation, das sich wie ein metallisches verhält, als Ammonium. Seine Verbindungen sind isomorph und sehr ähnlich denen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium, Cäsium. Sein Chlorid heißt Salmiak, weil es als sal ammoniacum früher auf der Oase des Jupiter Ammon (Siwa) gewonnen wurde, entstanden durch Verbrennung, sowie durch faulende Gärung von Exkrementen von Tieren (Kamelmist), welche Ammoniakderivate, Kochsalz und Eiweiß enthalten. Man kann das Ammonium zwar nicht frei, wohl aber in metallischer Legierung mit Quecksilber, als Amalgam, erhalten, wenn man konzentrierte Salmiaklöung auf Natriumamalgam einwirken läßt. Die weiche metallische unbeständige Masse bläht sich durch Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoffgas infolge Zersetzung sehr stark auf, bis reines Quecksilber zurückbleibt. Das Sulfat, $(NH_4)_2SO_4$, dient in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger. Seine Hauptmenge wird bisher noch gewonnen als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohle, aus deren Gasprodukten nach der Teerabscheidung sowohl im Gaswasser wie im Gaswäscher mit Schwefelsäure etwa 4 bis 5 g Ammoniumsulfat aus einem Kilogramm Kohle gewonnen werden können. Der Stickstoff der Kohle entstammt dem Eiweiß der ursprünglichen Pflanze.

Die Darstellung von gasförmigem Ammoniak erfolgt aus den Salzen durch Erhitzen mit einer stärkeren und beständigen „fixen" Base wie Kalk, durch welche die schwache Base NH_4OH gebildet, und weil sie nur in Lösung beständig ist, unter Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser zersetzt wird: $CaO + 2\,NH_4Cl = CaCl_2 + H_2O + 2\,NH_3$. Ammoniak ist schon unterhalb -32^0 unter gewöhnlichem Drucke flüssig und daher bei gewöhnlicher Temperatur leicht, schon mit 8 atm. Druck zu verflüssigen. Die Verdampfungswärme ist sehr groß, 320 Cal bei -10^0, so daß seine wechselweise Verflüssigung und Verdampfung, wie die von Schwefligsäure, Kohlensäure oder Luft, sehr viel in modernen Kältemaschinen zur künstlichen Eiserzeugung benutzt wird. Mit Hilfe eines Katalysators — Platin — läßt sich Ammoniak bei schwachem Erwärmen mit Luft zu Salpetersäure oxydieren. Beim Glühen wirkt Ammoniak reduzierend unter Stickstoffbildung. Salmiak, der beim starken Erhitzen zu Ammoniak und Salzsäure dissoziiert, dient beim Löten daher zur Erzeugung einer reinen Metallschicht durch Reduktion der Rostdecke. Ein anderes leicht flüchtiges Salz, das Ammonkarbonat, das nach seiner früheren Gewinnung den Handelsnamen Hirschhornsalz trägt, dient als Backpulver zum Teigtreiben anstatt der kohlensäureliefernden Hefe oder des Sauerteigs. Als flüchtige schwache Base löst Ammoniak Fett, ohne das Gewebe von Stoffen zu zerstören, löst auch

Metalloxyde, wie das des Kupfers, zu Metallammoniakkomplexen und dient daher als Fleckmittel und zur Metallreinigung. Aus Ammoniak entsteht durch metallisches Natrium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung Natriumamid $NaNH_2$, das seit kurzem zur Herstellung von Indigo gebraucht wird.

In anderem Verhältnis als im Ammoniak NH_3 ist Wasserstoff und Stickstoff gebunden im Hydrazin N_2H_4 und in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H (Curtius), während gleichzeitig noch Sauerstoff mit den Elementen des Ammoniaks gebunden ist im Hydroxylamin NH_2OH (Lossen). Hydrazin ist eine Flüssigkeit, ähnelt dem Ammoniak und bildet wie dieses mit Wasser eine Base, mit Säuren Salze. Das Chlorid läßt sich aus Ammoniak und Chlor gewinnen (Raschig): $2\,NH_3 + 2\,Cl = N_2H_4 \,.\, HCl + HCl$. Es hat stark reduzierende Eigenschaften, so daß es aus Salzen des Kupfers, Silbers und ähnlich edler Metalle das Metall abscheidet. Aus Hydrazin und Salpetrigsäure entsteht Stickstoffwasserstoffsäure, ebenso aus Natriumamid und Lachgas das Salz dieser Säure, Natriumazid genannt:

$$H_2N \,.\, NH_2 + O \,.\, NOH = N_3H + 2H_2O; \quad NaNH_2 + ON_2 = H_2O + NaN_3.$$

Anders als Ammoniak ist Stickstoffwasserstoff eine endotherme Verbindung. Die Schwermetallsalze sind daher Explosivstoffe und zwar ganz besonders brisante, so daß das Bleisalz als Initialzünder Verwendung findet, d. h. zum Detonieren von Sprengstoffen, ähnlich wie das Knallquecksilber. Die freie Säure N_3H ist ebenfalls hochexplosiv und sehr empfindlich, ihre wäßrige Lösung ist der Salzsäure im Verhalten sehr ähnlich und bildet wie diese ein unlösliches Blei-, Silber- und Merkurosalz; große Kristalle des löslichen Merkurisalzes explodieren freiwillig beim Erkalten der kristallisierenden Lösung. Ob die Konstitutionsformel $N{-}N{-}H$ oder $N{\equiv}N{=}NH$ ist, steht noch dahin.

$\diagdown N \diagup$

Die I. Gruppe der Elemente des periodischen Systems

umfaßt die Alkalimetalle und die Kupfergruppe. Jene sind durchweg einwertig, mehrwertig in Verbindungen, die nur in Lösung beständig sind; die letzte Gruppe kann auch zweiwertig sein im Kupfer, dreiwertig im Gold. Durch den Isomorphismus der Silberverbindungen mit den Natriumverbindungen zeigt sich noch die Zugehörigkeit der Metalle zur gleichen Gruppe, die sonst einander wenig ähnlich sind.

Alkalimetalle. Zu den Alkalimetallen zählen Lithium und Natrium einerseits, Kalium, Rubidium und Cäsium anderseits, so daß die Metalle jeder der beiden Gruppen untereinander ähnliche und in ihren Verbindungen isomorphe Glieder aufweisen. Im Lithium sind die Eigenschaften der Alkalimetalle noch nicht völlig ausgeprägt, es ähnelt mehr Metallen der zweiten Gruppe, den alkalischen Erden. Es ist selten, ist Bestandteil eines besonderen Glimmers, des Lepidoliths, und charakterisiert durch die flamingorote Färbung, welche seine in der Hitze flüchtigen Verbindungen der Flamme erteilen. Das Spektrum enthält demgemäß wesentliche Linien im roten Teil. Natriumverbindungen

färben die Flamme gelb, charakteristisch sind die zwei gelben fast zusammenfallenden Linien, als inverse Fraunhofersche D-Linie im Spektrum des glühenden Sonnenkerns bekannt, die durch Absorption von der natriumhaltigen kälteren Chromosphäre der Sonne dunkel erscheint. Kaliumverbindungen färben die Flamme rotviolett, aus rotem und violettem Licht bestehend, Rubidium- und Cäsiumverbindungen ähnlich, doch sendet Rubidium mehr rotes Licht aus, Cäsium dagegen zeigt neben orange besondere blaue Spektrallinien, was ihre Namen schuf. Die Flammenfärbung ist wahrscheinlich bedingt durch das Metall, doch läßt sich auch das Spektrum des Oxyds und auch des Haloids (Chlorids) in der Flamme erhalten. Nicht flüchtige Verbindungen sind für die Spektralanalyse zuvor in flüchtige überzuführen, am einfachsten in Chloride. Die Spektralanalyse ist so empfindlich, daß sie noch eben $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ (0,3 Milliontel) mg Natrium anzuzeigen vermag. Die Lage der charakteristischen Linien wird durch die Wellenlänge des betreffenden Lichts in 10^{-7} mm ausgedrückt und als Ångströmeinheiten = Å bezeichnet, wobei der sichtbare Spektralteil zwischen 7500 bis 4000 Å liegt.

Die Darstellung des Lithiums geschieht durch Elektrolyse des Chlorids. Beim Natrium, das große technische Verwendung findet, und den übrigen, die ebenfalls wie dieses bei der hohen Schmelztemperatur der Chloride sich verflüchtigen, durch Elektrolyse des Hydroxyds, also beispielsweise des Natriumhydroxyds: NaOH. Wesentlich preiswerter, aber technisch noch nicht genügend erprobt, ist die elektrolytische Darstellung des Metalls aus Steinsalz durch Zumischung einer den Schmelzpunkt des Chlorids erniedrigenden Substanz wie Natriumhydroxyd oder Fluornatrium. Die Metalle sehen silberglänzend aus und sind weich und zäh; ihr Schmelzpunkt liegt um so tiefer, je höher ihr Atomgewicht ist, Cäsium schmilzt also am niedrigsten bei 27°, Lithium bei 180°; ihr Dampf hat schön blaugrüne Farbe. Rubidium und Cäsium verhalten sich vollkommen und nur quantitativ abgestuft wie Kalium, mit dem zusammen sie sich in geringen Mengen in Steinsalzlagern finden (Bunsen).

Abraumsalze.

Die Abraumsalze der in Staßfurt und in weiterem Umkreis davon aufgefundenen Salzlager sind die Hauptquelle aller Kalisalze, von denen Sylvin (KCl), Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) auf Chlorkalium, Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) und Schönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) auf Kaliumsulfat verarbeitet werden, aus denen beiden die Kaliumverbindungen darzustellen sind; analog die Natriumverbindungen aus Steinsalz oder den Salzsolen nach ihrem Eindunsten auf Gradierwerken bis zum gewissen Sättigungs-„Grad“ und durch schließliches Absieden. Außer den genannten Doppelsalzen ergibt sich aus der Variation von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium als Sulfat und Chlorid mit wechselnden Mengen Kristallwasser eine große Anzahl weiterer Salze (Astrakanit, Leonit, Glaserit, Schönit, Syngenit u. v. a.). Ihre Löslichkeit in Abhängigkeit von derjenigen der anderen Salze bei verschiedenen Temperaturen und ihre gemeinsame Existenzfähigkeit sowie der Vergleich mit dem natürlichen Staßfurter Vorkommen hat auf die geologischen Bedingungen der Bildung dieser Abraumsalze — Temperatur, Konzentration — schließen lassen (van't Hoff).

Kochsalz ist im Blutplasma des tierischen Körpers notwendiger Bestandteil. Das natürliche Kochsalz ist oft rot durch Eisenglimmer; absichtlich wird es ebenfalls durch Eisenoxyd rot gefärbt, oft auch durch andere Zusätze (Natriumsulfat usw.) „denaturiert", wenn es als steuerfreies Salz anderen Zwecken dienen und zum Genuß ungeeignet werden soll. Die Färbung des natürlichen blauen Salzes ist noch immer nicht sicher aufgeklärt, doch hat ihre Deutung durch fast dilut verteiltes metallisches Natrium oder ein metallähnliches Subhaloid, die im Erdinnern auf den Kristallspalten durch Strahlen radioaktiver Substanz entstanden sein könnten, viel Bestechendes.

Zur Erzeugung von Chlorkalium wird beispielsweise Carnallit bei 176° geschmolzen, wobei sich Chlorkalium abscheidet, Chlormagnesium in Lösung bleibt, oder es wird in heißem Wasser bis zur Sättigung gelöst, worauf beim Erkalten der Lösung Chlorkalium reichlich ausfällt. Aus wäßriger Chlorkaliumlösung gewinnt man elektrolytisch Kalilauge, ebenso wie Natronlauge aus Kochsalzlösung, die Typen starker, d. h. weitgehend dissoziierter Basen. Dabei wird das H-Ion des Wassers entladen und als Gas neben Chlor entwickelt, das anodisch zur Entladung gelangt:

an der Kathode: $K^{\cdot} + H^{\cdot}\ OH' + \ominus = K^{\cdot}OH' + H$

an der Anode: $Cl' + \oplus = Cl.$

Durch ein Diaphragma werden beide Produkte getrennt erhalten, ohne ein solches bildet sich Hypochlorit ClOK oder Bleichlauge, die durch wenig unterchlorige oder andere Säure in Chlorat ClO_3K übergeht:

$$KOH + Cl_2 = ClOK + HCl;\ ClOK + 2ClOH = ClO_3K + 2HCl.$$

Als Anode dient Graphit oder der unangreifbare künstliche Magnetit Fe_3O_4. Das Diaphragma wird im Glockenverfahren durch eine Glocke rings um die Anode ersetzt, welche die Durchmischung hindert, oder durch eine Quecksilberkathode, welche die Abscheidung des Metalls in Gestalt von Amalgam ermöglicht, das durch darauffolgende Zersetzung mit Wasser unter Rückbildung von Quecksilber und unter Wasserstoffentwicklung die Lauge liefert (Kastner-Kellner).

Ätzalkalien. Natriumhydroxyd oder Ätznatron und Kaliumhydroxyd oder Ätzkali dienen zur Neutralisation von Säuren und zur Verseifung von Fetten, das sind Fettsäureverbindungen des Glycerins, wobei sich Seife als fettsaures Natron — Kernseife — bzw. fettsaures Kali, sogen. Schmierseife — bildet neben Glycerin in der Unterlauge. Die Handelsform beider Alkalien sind Blöcke, Stangen oder Blättchen. Wie bei allen zerfließlichen Substanzen hat ihre gesättigte Lösung niedrigeren Wasserdampfdruck als er gewöhnlich in der Atmosphäre herrscht. Durch die Kohlensäure der Luft wird zerflossenes Natron infolge Karbonatbildung (Soda) bald wieder fest, nicht aber Kali, da das gebildete Kaliumkarbonat K_2CO_3, die Pottasche, ebenfalls zerfließlich ist.

Durch Elektrolyse geschmolzenen Alkalis in Eisengefäßen erhält man die Metalle an den Eisenelektroden. Heftig zersetzen sie Wasser, so daß durch Kalium hierbei sich der Wasserstoff von selbst stets entzündet, bei Natrium nur, wenn man die Abkühlung des reagierenden Metalls hindert, z. B. durch Unterlegen von Fließpapier in der Wasserschale. Die Metall emüssen daher

unter Ausschluß von Wasserdampf, also in geschlossenem Gefäß oder unter Petroleum aufbewahrt werden. Natrium dient als Reduktionsmittel in der organischen Chemie, sei es als Metall oder nach seiner Umwandlung durch Ammoniak in Natriumamid, zwecks Wasser- oder Halogenentziehung in der Synthese, z. B. bei der Indigobereitung, auch bei der Gewinnung von Cyannatrium. Eine Legierung von Kalium und Natrium ist flüssig, weil stets der Schmelzpunkt einer Substanz durch einfache Auflösung einer anderen in ihr erniedrigt wird und reines Kalium bereits bei $62{,}5^0$ schmilzt.

Durch direkte Oxydation mit Luft — Autoxydation — entsteht aus Natrium das als Bleichmittel anstatt Hydroperoxyd viel benutzte Natriumperoxyd Na_2O_2, ein Salz des H_2O_2; aus Kalium dagegen entsteht das Tetroxyd K_2O_4, das sich auch aus Ozon und Kali in kleinen Mengen bildet.

Soda, Na_2CO_3, gewinnt man aus Kochsalz nach dem Verfahren von Solvay durch Einwirkung von Kohlensäure und Ammoniak, wodurch sich schwerlösliches Primärkarbonat zuerst bildet, das ist doppelkohlensaures Natron $NaHCO_3$, das durch Erhitzen in wasserfreie, „calcinierte" Soda übergeht. Der gebildete Salmiak wird durch Kalk zu Ammoniakgas regeneriert, das immer wieder benutzt wird, so daß die Fabrikation als natürliche Rohprodukte nur Salz, Kohle und Kalk bedarf, nur leichtlösliches Chlorcalcium als Abfall erzeugt: Soda.

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Das primäre Carbonat oder Natriumbicarbonat, das hierbei intermediär entsteht, wirkt chemisch wie ein ganz schwaches Alkali durch hydrolytische Spaltung und wird auch medizinisch, so bei Überschuß an Magensäure, benutzt. Kristallsoda enthält als Gewichtsballast fast die doppelte Menge des Natriumcarbonats an Wasser.

Nach dem alten Leblanc-Verfahren aus der Zeit der Kontinentalsperre, das jetzt nur noch in England, der als Nebenprodukt gebildeten Salzsäure wegen, in Deutschland kaum mehr Anwendung findet, wird Soda aus Natriumsulfat gewonnen, das auch zur Glasfabrikation dient und aus Steinsalz und Schwefelsäure oder aus brikettiertem Salz durch Schwefligsäure, Luft und Wasserdampf neben Salzsäure entsteht (Hargreaves):

$$2\,NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Durch Reduktion beim Glühen mit Kohle geht es in Gegenwart von Kalkstein über in Soda und unlösliches Schwefelcalcium, dessen Schwefel durch Einleiten von Kohlensäure und Verbrennen des entstandenen Schwefelwasserstoffs wieder gewonnen wird:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = 2CO_2 + CaS + Na_2CO_3$$
$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S;\ H_2S + O = H_2O + S.$$

Pottasche, K_2CO_3, die früher durch Auslaugen der Holzasche in Töpfen gewonnen wurde, läßt sich analog wie Soda aus Chlorkalium darstellen, wird aber

technisch aus Carnallit oder Chlorkalium und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ durch Kohlensäure unter Druck gewonnen, wobei sich zuerst ein primäres Doppelsalz $KHMg(CO_3)_2 . 4 H_2O$ bildet, das mit Wasser zerlegt wird zu unlöslichem Magnesiumcarbonat und gelöster Pottasche. Soda und Pottasche sind als Salze der schwachen und flüchtigen Kohlensäure das Ausgangsmaterial anderer Natrium-, bzw. Kaliumsalze.

Die Elemente der Kupfergruppe, Kupfer, Silber und Gold, zählen im Gegensatz zu den Alkalimetallen zu den Schwermetallen und zwar zu den edlen. Gold ist das edelste Metall, es ist direkter Oxydation durch Sauerstoff unfähig. Kupfer dagegen bildet in feiner Verteilung oder auch in Stücken bei höherer Temperatur karminrotes Kupferoxydul Cu_2O, das erst bei Überschuß an Sauerstoff zu schwarzem Kupferoxyd CuO wird. Bei 1000° ist Kupferoxyd in Sauerstoff nicht mehr beständig, es spaltet sich vielmehr in Kupferoxydul und Sauerstoff, bildet sich daher nur unterhalb dieser Temperatur, während Silberoxyd schon oberhalb 250° in Silber und Sauerstoff zerfällt. Oberhalb des Schmelzpunktes wird daher der Sauerstoff von flüssigem Silber nicht chemisch gebunden, sondern nur gelöst, so daß er beim Erstarren wieder unter „Spratzen" entweicht. Silber ist nur in ganz besonders fein verteilter Form in Luft autoxydierbar, noch schwerer als Platin, und sogenanntes oxydiertes oder Tulasilber ist nur von dunklem Schwefelsilber überzogen, enthält also kein Oxyd. Durch Wasserstoff werden solche Edelmetalloxyde freiwillig und unter Erglühen zu Metall reduziert, wie das Oxyd des Silbers, Golds, Platins, und es bedarf nur anfänglicher geringer Temperatursteigerung zur Beschleunigung dieses Vorgangs beim Kupferoxyd. An der Luft oxydiert sich Kupfer nur oberflächlich unter Bildung eines basischen Carbonats, der Bronzepatina, die vor weiterem Rosten schützt. Die moderne falsche Patina ist durch Bildung von basischem Kupfersulfat bedingt infolge Schwefligsäuregehalts der Städteluft aus den Industrierauchgasen verbrannter Kohle. Bei Gegenwart von Säuren wird die Oxydation des Kupfers durch Salzbildung begünstigt, besonders bilden organische Fruchtsäuren komplexe lösliche Kupfersalze, die grün gefärbt und auch giftig sind (Grünspan), wenn zwar die Gefahr einer Vergiftung beim Kochen mit Kupfergefäßen stark überschätzt wird. Das Färben von Nahrungsmitteln mit Grünspan durch Kupfersalze ist jedenfalls nicht erlaubt. Viel feuriger und schöner wird der Grünspan durch Kombination mit arsenigsaurem Kupfer, welches Doppelsalz als Schweinfurter Grün oder Brillantgrün früher viel verwendet wurde, jetzt aber zumeist durch grüne Teerfarbstoffe ersetzt ist, zumal da es wegen seiner hohen Giftigkeit nur beschränkte Verwendung finden darf. Flüchtige Kupferverbindungen, z. B. Kupferchlorid, färben die Flamme grün und werden daher für Leuchtkugeln und Grünfeuer in der Feuerwerkerei benutzt.

Kupfer. Die Leitfähigkeit von Kupfer für Elektrizität und Wärme wird nur durch die von Silber um kaum $^1/_{10}$ übertroffen, Kupfer leitet aber 10mal besser als Stahl, und diese Eigenschaft bedingt seine Hauptverwendung für elektrische

Leitungen. Als walz-, zieh-, hämmerbares und luftbeständiges Metall und der schönen charakteristischen Farbe wegen hat es auch sonst ausgedehnte Verwendung, auch in der chemischen Industrie, da es bei Luftausschluß gegen Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und namentlich schwache Säuren beständig ist. Besonders aber sind seine Legierungen wertvoll, die es gießbar machen und die leichter schmelzbar, fester und härter, oft auch zäh und dehnbar sind. Bronze und Glockenspeise enthält neben Kupfer noch Zinn, Rotguß und Messing haben weniger oder mehr Zink, Neusilber, Argentan, Alfenide, Britanniametall enthalten daneben Nickel, Deltametall Eisen und auch Zink, Stahlbronze noch Aluminium, die deutschen Nickelmünzen neben Kupfer 25% Nickel, die Kupfermünzen 4% Zinn und 1% Zink. Die Silbermünzen, ebenso wie die Goldmünzen, enthalten 10% Kupfer. Das Schmucksilber entspricht 880 Feinteilen Silber, also 12 Prozenten Kupfer, das beim Glühen oberflächlich sich allein oxydiert und durch Säure entfernt wird (Weißsieden). Mehr Kupfer beeinflußt die weiße Silberfarbe, die an sich immer einen Stich ins Rötliche zeigt.

Gold fühlt sich durch seine geringe spez. Wärme stets warm an. Hierdurch, Gold.
durch die schöne Farbe, seine Seltenheit und die hervorragend guten mechanischen Eigenschaften ist es als Schmuckmetall ausgezeichnet. Der Goldschmuck wird nach Karat ($= 4\,^1/_6$ cg) gehandelt, so daß 24karätiges als Feingold ($= 24 \times 4\,^1/_6 = 100\%$) bezeichnet wird; im Edelsteinhandel ist ein Karat etwa 0,2 g. Der Feingehalt des Goldes wird annähernd und schnell durch Vergleich mit verschiedenen Legierungen beim Behandeln eines „Strichs" auf dem Probierstein (Eisenoxyd) mit 60%iger Salpetersäure erkannt, indem Striche von Legierungen schneller oder langsamer dadurch verschwinden, Feingold aber unverändert bleibt.

Silber- und Goldsalze dienen zu photographischen Zwecken. Das lichtempfindliche Bromsilber in der Gelatineschicht einer Trockenplatte wird im Licht spurenweise zu kolloidem Metall reduziert, das bei der folgenden „Entwicklung" des Negativs mit einem Reduktionsmittel als Keim wirkt und an den gleichen Stellen die Reduktion des Bromsilbers zum Metall fortsetzt. Beim nachfolgenden „Fixieren" wird das lichtempfindliche Bromsilber, das bei der Belichtung im Schatten des Bildkörpers war, von Natriumthiosulfat (Fixiernatron) fortgelöst. Beim Positivverfahren kann nunmehr an diesen Stellen allein das unter dem Negativ befindliche Bromsilberpapier vom Licht reduziert werden, an andern Stellen ist es durch das Silbermetall geschützt. Beim Fixieren des Papiers wird an diesen Stellen das Bromsilber entfernt und so das Positiv erzeugt. In einer Lösung von Goldsalz und ebenso Platinverbindungen, dem Tonbade, wird dieses edlere Metall von unedlerem Silber ausgeschieden und das Bild erhält dadurch den schönen Gold- oder Platinton.

Bei dem photographischen Prozeß wirkt kurzwelliges Licht, blaues, violettes und ultraviolettes am stärksten, aber dies ist nicht allgemein der Fall bei chemischen Lichtwirkungen, z. B. bei der pflanzlichen Stärkebildung ist gerade rotes und gelbes Licht wirksam.

Zum Versilbern oder Vergolden wird neben der selteneren Plattierung durch Aufwalzen fast ausschließlich der elektrolytische Überzug benutzt. Als Kathode dient der zu überziehende Gegenstand, als Anode eine Platte des Edelmetalls. Dabei wird als Elektrolyt der Komplex der Edelmetallsalze mit Cyankalium, das Kaliumgoldcyanür $K[Au(CN)_2]$ und Kaliumsilbercyanid $K[Ag(CN)_2]$ gewählt, weil diese Komplexe nur langsam das Gold und Silber als Ion abspalten gemäß dem durch Ionenentladung (Metallbildung) auftretenden Mangel, wodurch die Abscheidung langsam erfolgt und daher der Überzug sehr gleichmäßig wird. Analog geschieht die Vernicklung und Verkupferung. In der Galvanoplastik wird die durch Graphit leitend gemachte Form mit dem Metall stark überzogen, das dann als Negativmatrize für Positivreproduktionen der Form durch Elektrolyse dient. Die Versilberung des nicht leitenden Glases zu Spiegeln erfolgt durch Reduktion von Silbersalzen zu Metall mit Hydrazin oder organischen Reduktionsmitteln, wie Weinsäure, Traubenzucker oder Aldehyden. Die große Duktilität des Goldes macht es geeignet zur direkten Vergoldung mit ausgeschlagenem Metall (Blattgold), das sich so dünn schlagen läßt, daß es sogar lichtdurchlässig wird und zwar grünfarbig erscheint. Zum unechten „Versilbern" wird Blattaluminium seiner größeren Farbbeständigkeit und Billigkeit wegen verwendet. „Goldbronze" ist feingestampftes Messingmehl, „Silberbronze" ist Aluminiumpulver.

Das Gold findet sich fast nur elementar in eisenschüssigem Quarz oder legiert mit Tellur, mit Silber (Elektron) oder Platinmetallen, spurenweise im Kupferkies, das Silber z. T. metallisch, teils in Verbindungen, als Chlorid (Hornsilber) oder als Sulfid im silberhaltigen Bleiglanz. Kupfer kommt metallisch und in Verbindungen vor, als Kupferkies, $CuFeS_2$, oder als das ihm ähnliche Buntkupfererz, das noch andere Metalle enthält, auch als basische Carbonate, grüner Malachit und als blaue Kupferlasur. Man gewinnt das Gold, dank seinem großen spez. Gewicht 19,3 — Silber hat nur 10,6, Kupfer 8,9 — durch Abschlämmen des viel leichteren zertrümmerten Gesteins oder der Flußgeschiebe (z. B. des Rheingolds) und „Seifen", in denen es sich findet, und extrahiert die letzten Reste mit Quecksilber als Amalgam oder mit Alkalicyanid unter Luftzutritt. Infolge Komplexbildung zu löslichem Salz $NaAu(CN)_2$ vermag sich Gold an der Luft zu oxydieren und in Lösung zu gehen, aus der es elektrolytisch sich abscheiden läßt (Mac Arthur-Forrest-Prozeß):

Gewinnung des Goldes.

$$2\,Au + 4\,NaCN + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Na\,Au(CN)_2 + 2\,NaOH + H_2O_2$$

Silber wird auf nassem Wege aus den Verbindungen durch unedle Metalle reduziert, wie Eisen, und dann zur Trennung von Eisen und anderen Verunreinigungen amalgamiert, oder mit Blei legiert und dies als schmelzendes Bleioxyd (Silberglätte) abgetrieben bis zum „Silberblick". Silberarmes Blei, mit weniger als 1 bis 2%, wird angereichert durch Auskristallisieren von Bleikristallen bis zum sogen. eutektischen Gemisch mit etwa 2,5% Silber, oder durch Zusatz von Zink, welches das Silber, und ev. auch Gold, aus dem Blei viel reichlicher aufnimmt als das Blei. Der „Reichschaum" wird abgeschöpft, sein Zink aber als Oxyd durch Glühen bei Gegenwart von Wasserdampf abgetrieben.

Von Gold wird das Silber getrennt durch Salpetersäure (Scheidewasser) oder heiße, konzentrierte Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt der drei Metalle ist nicht sehr verschieden: Gold 1064°, Kupfer 1057°, Silber 954°. Die schwefelhaltigen Kupfererze werden wie alle Sulfide durch Rösten an der Luft in Oxyde übergeführt, die nach Verschlacken des Eisenoxyds mit Kieselsäurezuschlägen durch Reduktion mit Kohle in der Glühhitze in Metall übergeführt werden, ebenso wie direkt das natürliche Rotkupfererz, Cu_2O, oder die basischen Kupfercarbonate Malachit und Lasur. Das sog. Schwarzkupfer wird dann als Anodenplatte in ein saures elektrolytisches Bad zur Raffination eingehängt und allein das edlere Kupfer an der Kathode rein abgeschieden. Die unedlen Metalle können aus stark saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden, weil das Wasserstoffion hierbei mit geringerer Spannung als die unedlen Metalle, also vorher entladen wird.

Kupferverbindungen.

Das Kupferion der Salze ist blaufarbig wie auch die kristallwasserhaltigen Verbindungen des Kupfers. Undissoziierte Verbindungen können aber andere Farben annehmen: so ist die Lösung von Kupferchlorid grün, ganz wasserfreies Kupfersulfat $CuSO_4$ weiß. Der Kupferkomplex mit Cyankalium $Cu(CN)_2K$ ist farblos, der mit Ammoniak, z. B. im $Cu(NH_3)_4SO_4$ tiefdunkelblau. Durch OH-Ion, also durch Laugen, entsteht mit dem Cupriion der Salze und analog bei Silber- und Goldsalzen das unlösliche Oxyd. Auch Kupferoxyd löst sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe auf, und dieser Komplex — Schweitzer-Reagenz — löst Cellulose auf, was zu ihrer Abtrennung von anderen Stoffen und zu ihrer Bestimmung, auch zur Darstellung von Kunstseide aus Cellulose dient. Kupferoxyd löst sich auch bei Gegenwart von Alkali unter Bildung ähnlich farbiger Komplexe in Weinsäure, Glycerin und anderen Stoffen mit alkoholischen OH-Gruppen, so daß Basen aus solchen Salzen kein Oxyd ausfällen. Durch Reduktionsmittel wird aus den alkalischen Kupferverbindungen (Fehlingsche Lösung) rotes Kupferoxydul gefällt, und diese Reaktion dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Traubenzucker im Harn.

Das Kupfersulfat hat wie alle Sulfate zweiwertiger Schwermetalle den Namen Vitriol, von Eisenvitriol $FeSO_4$ sich herleitend, der früher Ausgang für die Darstellung von Oleum„vitrioli", der öligen rauchenden Schwefelsäure, war. Kupfervitriol kristallisiert triklin und ist nicht isomorph mit den monoklinen Vitriolen des Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels, Mangans, hat auch nur 5 Mol. Kristallwasser, nicht wie jene anderen 7 Mol. Wasser. Es ist das Ausgangsmaterial anderer Verbindungen zweiwertigen Kupfers und wird verwendet als Gift gegen Parasiten und Schmarotzer an Obstpflanzen.

Die Verbindungen mit einwertigem Metall, die Oxydulverbindungen, werden aus Cuprooxyd Cu_2O hergestellt; die Halogenverbindungen sind unlöslich in Wasser, wie Kupferchlorür CuCl, aber löslich zu einem Komplex in Ammoniak. Einfache lösliche Salze sind kaum beständig. Das Cuproion zerfällt, ebenso wie das Ion des einwertigen Goldes, als Mittelstufe leicht unter Bildung der Außenstufen: $2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$; $3\,Au^{\cdot} = Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$, indem sich Metall abscheidet. Dies wird bei Mittelstufen immer dann der Fall sein, wenn

bei der Bildung der höheren Stufe, also hier bei der Aufnahme des zweiten Chloratoms durch Kupferchlorür, mehr Energie frei wird als bei der Aufnahme des ersten, so daß die Bildung der höheren Stufe pro Äquivalent größern Energieumsatz bedingt, als die der niedern, während dies sonst meist umgekehrt ist, und aus den beiden Seitenstufen freiwillig die mittlere entsteht: $2\,FeCl_3 + Fe = 3\,FeCl_2$.

Silberverbindungen enthalten dagegen nur einwertiges Metall. Im Silbersubfluorid Ag_2F liegt eine der wenigen wohlcharakterisierten chemischen Verbindungen ungewöhnlich niedriger Valenz, eine sog. Subverbindung vor, deren komplexes Silber-Doppelatom einwertig ist; es bildet sich aus einer Lösung von Fluorsilber AgF und feinst verteiltem Silber in bronzeschillernden grünen Kristallen. Die übrigen Haloidverbindungen, Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, sind unlöslich und lichtempfindlich unter Bildung violetter oder grauer Färbungen durch feinverteiltes Metall: es sind die photographischen Grundsubstanzen. Silberion bildet, wie das Kupfer- und Goldion, lösliche Komplexe mit Ammoniak, Cyankalium, Natriumthiosulfat u. a. Das lösliche Silbernitrat ist das Ausgangsmaterial anderer Silberverbindungen, es bildet Adsorptionsverbindungen mit Eiweiß, durch welches es bald zu schwarzem Silber reduziert wird, und dabei wird seine Salpetersäure langsam frei (Höllenstein) für Beizwirkung in der Wundmedizin.

Das leichtest zugängliche Salz des Goldes ist das zerfließliche Chlorid $AuCl_3 . HCl$ oder $H(AuCl_4)$, das beim Verdunsten der Königswasserlösung zurückbleibt, und das kristallisierte Natriumsalz dieser komplexen Chlorgoldsäure, $AuCl_4Na$. Durch schwache Reduktionsmittel schon scheidet sich aus diesen Verbindungen das Metall ab, so durch Eisenvitriol, Oxalsäure und Wasserstoff. Vom einwertigen Ion sind nur Komplexe bekannt, wie das Kaliumgoldcyanür des Mac Arthur-Forrest-Prozesses der Goldextraktion.

Die zweite Gruppe des periodischen Systems enthält wieder eine Untergruppe der Leichtmetalle, die Elemente der alkalischen Erden, die den Alkalien entspricht, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, und eine der Schwermetalle, die Zinkgruppe mit Kadmium und Quecksilber, die der Kupfergruppe analog ist. Das Homologe mit dem größten Atomgewicht unter den Leichtmetallen dieser Gruppe ist das Radium, das einerseits die Eigenschaften des Baryums fortsetzt, andererseits durch seine besondere Strahlungsenergie so abweicht von allen anderen Elementen, daß es besonders behandelt werden soll. Auch hier nimmt die Basizität der Oxyde in der Gruppe der Leichtmetalle mit steigendem Atomgewicht zu, in der der Schwermetalle ab, die Dichte der Elemente steigt in beiden. Die ganze Gruppe ist typisch zweiwertig und ausschließlich, wenn die Subhaloide des Calciums, wie $(CaCl)_x$, $(CaF)_y$, deren Molekulargewichte unbekannt sind, ebenso wie die Merkuroverbindungen, z. B. $(HgCl)_2$, durch Verdopplung des Mols sich zweiwertig einfügen lassen.

Zwei Elemente der Leichtmetallgruppe, Beryllium und Magnesium, unterscheiden sich stärker von den drei anderen, Calcium, Strontium, Baryum, die unter sich wieder vollkommen homolog erscheinen, wie das Kalium, Rubidium und Cäsium. Beryllium ähnelt aber mehr dem Aluminium der dritten Gruppe, wie auch das Lithium mehr dem Magnesium sich nähert, und das Magnesium wieder muß mehr als Anfangsglied der Zinkgruppe gelten denn als Erdalkalimetall, während doch das Natrium überaus ähnlich dem Kalium ist. Das Anfangsglied ist wieder ein seltenes Element, das wesentlich nur als Phenakit — Be_2SiO_4 —, ein farbloses Silikat des Berylliumoxyds, vorkommt und mit Aluminiumsilikat verbunden als farbloser Beryll, der durch Chromoxyd schön dunkelgrünfarbig als Smaragd, lichtgrün als Aquamarin ein geschätzter Edelstein ist. Beryllium ist als Element noch nicht ganz rein erhalten worden. Nach einer allgemeinen Methode, seltene wenig positive Metalle zu gewinnen, ist es darstellbar, nämlich aus dem leicht schmelzbaren Alkalidoppelfluorid durch das unedle Natriummetall, wie man auch Titan, Zirkon, Thor darstellt und früher auch Aluminium gewann; oder durch Reduktion des Oxyds, der Beryllerde, im Kohlenlichtbogen, wie das Aluminium z. Z. aus der Tonerde gewonnen wird, oder schließlich durch Elektrolyse des Haloids oder der leichteren Schmelzbarkeit willen eines Doppelchlorids. Auf diesem Wege gewinnt man Magnesium aus dem Carnallit und die Metalle der seltenen Erden. Calcium, Strontium und Baryummetall läßt sich ebenso darstellen nach Zusatz eines den Schmelzpunkt herabdrückenden anderen Haloidsalzes des gleichen oder eines positiveren Metalls, damit das zu gewinnende Metall im festen Zustande erhalten, sein Schmelzpunkt nicht überschritten wird. Die Verbrennung der leicht oxydierbaren Metalle an der Luft oder durch das Halogen der Anode hindert man durch gleichmäßiges Herausziehen der Kathode aus dem hocherhitzten Elektrolyten in dem Maße als sich Metall daran abscheidet, das nur eben noch die Schmelze berühren darf und dabei selbst wieder als leitende Elektrode dient.

Der Schmelzpunkt des Calciums liegt bei 800°, der des Magnesiums bei 750°, des Strontiums und des Baryums niedriger. Diese Elemente sehen wie die Alkalimetalle vollkommen metallisch aus und sind, wenn auch weniger als jene, immerhin gegen Oxydation empfindlich, Baryum am meisten, aber auch Strontium und Calcium, und daher dagegen zu schützen. Die flüchtigen Verbindungen des Calciums färben die Flamme orange, die des Strontiums scharlachrot, des Baryums lichtgrün, das Spektrum zeigt entsprechende Lichtlinien und Bänder, nur das des Strontiums hat neben roten Lichtarten noch eine charakteristische Linie im blauen Spektralteil.

Beryllium ist, wenn man vom Wasserstoff absieht, das Metall mit dem kleinsten Äquivalentgewicht, 4,5, das es in präparativer Hinsicht chemisch wertvoll machen könnte, da man mit $4^1/_2$ kg beispielsweise 200 kg Quecksilber, nämlich das Äquivalentgewicht, aus seinen Oxydulverbindungen (z. B. HgCl) abscheiden kann. Es ist, wie zu erwarten, weit beständiger gegen Oxydation durch Luft und Wasserdampf als Magnesium, dessen Verwendungsfähigkeit durch diese Empfindlichkeit trotz seiner bemerkenswert geringen Dichte (1,75) nur

gering ist. Magnesium dient durch die starke Lichtentwicklung beim Verbrennen, besonders in Mischung mit starken Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat, zur photographisch benutzten Blitzlichterzeugung. Das metallische Calcium nimmt reichlich Wasserstoff auf, wahrscheinlich zu einer chemischen Verbindung CaH_2, die sich mit Wasser unter Abgabe der doppelten Wasserstoffmenge zersetzt und daher für Luftschiffahrtszwecke Anwendung findet: $CaH_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,H_2$. Die anderen Leichtmetalle dieser Gruppe haben als solche noch keine technische Anwendung gefunden.

Baryum findet sich nicht sehr häufig in der Natur, meist als Sulfat (Schwerspat), eines der wenigst löslichen Salze, seltener als Carbonat (Witherit). In gleicher Verbindung, nur noch viel seltener, findet sich Strontium als Cölestin bzw. Strontianit. Aus ihnen lassen sich die löslichen Nitrate und Chloride leicht gewinnen, die zur Erzeugung von Grün- bzw. von Rotfeuer in der Feuerwerkerei dienen, auch zur Darstellung von gefälltem Baryumsulfat, das als wenig deckkräftige geringwertige aber sehr beständige Malerfarbe (Permanentweiß) verwendet wird.

Calciumverbindungen.

Am meisten verbreitet ist das Calcium, das isomorph mit den entsprechenden Strontium- und Baryumverbindungen als wasserfreies Sulfat (Anhydrit) und Carbonat (Arragonit) vorkommt und als Silikat (im Anorthitfeldspat) große Verbreitung hat. Das wasserhaltige natürliche Sulfat — $CaSO_4 . 2\,H_2O$ — ist der

Gips.

Gips oder Marienglas, Alabaster, der sein Wasser beim Erhitzen oberhalb 107° abgibt — „Gipskochen“ — und in die unbeständigeren und daher löslicheren wasserärmeren Modifikationen übergeht, das Halbhydrat $CaSO_4 . \frac{1}{2}H_2O$ (Stuckgips) und das Anhydrid. Mit Wasser gehen sie wieder in das beständigere und daher weniger lösliche Hydrat über, wodurch bei richtig bemessenem Wasserzusatz dieses vollständig zu den ineinandergreifenden verfilzten Nadeln des Gipses gebunden wird, die Masse also erstarrt und erhärtet. Oberhalb 120°, schnell bei 160°, bildet sich aus Gips die als Mineral Anhydrit genannte wasserfreie Substanz, die praktisch nicht mehr mit Wasser fest wird oder „abbindet“ (totgebrannter Gips).

In der Regel kristallisieren die wasserreicheren Hydrate aus ihrer Lösung bei niedriger, die wasserarmen bei höherer Temperatur, weil die Salzlösungen meist konzentrierter werden beim Erwärmen, also relativ niedrigere Dampftensionen haben und daher nur im Gleichgewicht mit wasserarmen Hydraten sein können. In dem verdunsteten Wasserbecken der Staßfurter Salzlager entstand trotz der niedrigen Temperatur der wasserarme Anhydrit anstatt Gips, und zwar infolge großer Konzentration der gesättigten Salzlauge durch die leicht löslichen Magnesium- und Natriumsalze. Der Stuckgips findet für Bauzwecke (Gipsdielen, -wände) und bildnerisch, sowie in der Chirurgie Verwendung.

Eine andere Modifikation kohlensauren Kalks als der Arragonit ist die des hexagonalen Kalkspates, der rein als Doppelspat vorkommt und wegen seiner starken Doppelbrechung zur Erzeugung polarisierten Lichts gebraucht wird. Er entsteht aus dem unbeständigen Arragonit durch Umwandlung, in krypto-

kristalliner Form als Marmor, Kreide, Kalkstein, Korallen, Perlen, Muscheln, in Höhlen als Tropfstein. Beim Calciumcarbonat liegt also Dimorphismus vor, und zwar nicht Enantiotropie, sondern Monotropie, weil nicht auch umgekehrt Kalkspat in Arragonit überführbar ist. Offenbar ist die Umwandlungstemperatur, oberhalb deren Arragonit beständig, Kalkspat unbeständig ist, dieser in jenen sich daher umwandeln müßte, so hoch, daß sich zuvor der kohlensaure Kalk zersetzt. Bei 800° kann diese Dissoziation technisch mit Kalkstein ausgeführt werden (Kalkbrennen), wodurch sich gebrannter Kalk bildet, und die Tension der entweichenden Kohlensäure die einer Atmosphäre überschreitet: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Praktisch geht es leichter, indem die Flammengase des Kalk-Ringofens den Partialdruck der Kohlensäure sehr niedrig halten, der vom Kalkstein schon bei niedrigerer Ofentemperatur, bei 600°, überschritten wird.

Auf Zusatz von Wasser bildet sich aus gebranntem Kalk das Hydroxyd, $Ca(OH)_2$, was mit so starker Entwicklung von Hydratationswärme verknüpft ist, daß das überschüssige Wasser siedet und verdampft (Ablöschen des Kalks). Im Gegensatz zu reinem „fettem" Kalk sintert ein unreiner Kalkstein durch Verunreinigung mit Magnesia MgO schlackenartig (Magerkalk) beim Brennen und bindet nur langsam das Wasser ab. Der gelöschte Kalk findet als billigste starke zweiwertige Base technische Verwendung. Er löst sich ein wenig in Wasser auf (Kalkwasser) und dient dann in der Medizin und zum Nachweis von Kohlensäure, welche damit den unlöslichen kohlensauren Kalk, also eine Trübung erzeugt. Wesentlich löslicher ist Baryt oder Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, das für den gleichen Zweck benutzt wird, Strontian steht in der Mitte. Die Ausdrücke Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia oder Bittererde entstammen älterer Zeit, wie Kali und Natron für die entsprechenden Basen der Alkalien. Man hielt sie bekanntlich früher für Elemente.

Der gelöschte Kalk findet größte Verwendung im Mörtel, seinem Gemenge mit Sand, um ihn porös und aufnahmefähig für Kohlensäure zu machen, die das Erhärten des Mörtels unter Bildung von Calciumkarbonat herbeiführt. Die porösen Bausteine werden zuvor gefeuchtet, um gelösten Kalk aufzunehmen und so eine kontinuierliche Verbindung zwischen den Steinen nach dem Übergang in Calciumcarbonat herbeizuführen. Von brennenden Koksöfen wird in Neubauten zur Beschleunigung des Vorgangs oftmals die dazu nötige Kohlensäure beschafft, die andernfalls später durch die ausgeatmete Luft der Baubewohner geliefert wird. Kann das hierbei entstehende Wasser unter der Wandbekleidung nicht verdunsten, so zeigen sich die Folgen feuchter Wohnräume: $Ca(OH)_2 + CO_2 = Ca\,CO_3 + H_2O$. Durch überschüssige Kohlensäure, wie sie die Bäche und Flüsse enthalten, wird das natürliche unlösliche Calciumcarbonat in lösliches Primärkarbonat $Ca(HCO_3)_2$ übergeführt, welches das Wasser zusammen mit gelöstem Gips „hart" macht. Durch Organismen wird dem Wasser der Kalk für Schalen- und Knochenbildung entzogen und so der Kohlenstoff der Landorganismen auf dem Weg über die Seeorganismen in die Kalkgebirge des Meeres übergeführt.

Das Chlorid des Calciums ist wasserfrei sehr hygroskopisch und dient daher als vorzügliches Trockenmittel, da es mit Feuchtigkeit in kristallwasserhaltiges Salz und schließlich in Lösung übergeht wie das wasserhaltige Chlorcalcium. Ähnlich zerfließlich ist Chlormagnesium, dessen konz. Lösung zum „Ölen" des Fadens in Spinnereien benutzt wird. Auch zum Feuchten der Straßen hat man es verwendet.

Auch Magnesium findet sich sehr reichlich in der Natur als Silikat — Olivin, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Asbest, schwarzer Biotitglimmer — und in den Staßfurter Abraumsalzen und anderen Kalisalzlagern als lösliches Chlorid oder Sulfat (Kieserit) und besonders als deren Doppelsalze mit Alkalien (Carnallit, Kainit, Polyhalit, Schönit), auch als Carbonat (Magnesit) und Doppelkarbonat mit Kalk (Dolomit), und in natürlichen Bitterwässern als Magnesiumsulfat (Bittersalz), das mit 7 Mol. Wasser kristallisiert und isomorph mit den Vitriolen ist. Das Ion des Magnesiums schmeckt bitter und wird als Sulfat wegen seiner milden physiologischen Wirkung auf den Darm medizinisch verwendet.

Zinkgruppe. Zink und Cadmium sind einander sehr ähnlich und zeigen die abgestuften physikalischen und chemischen Eigenschaften des Magnesiums. Quecksilber steht, wie auch das Gold, etwas gesondert, es ist das edelste Metall dieser Gruppe. Sie sind leicht schmelzbar, Zink bei 433°, Cadmium bei 315°, Quecksilber bei — 39,4°, und leicht zu verdampfen, so daß aus ihrer Dampfdichte das relative Molekulargewicht der Elemente sich bestimmen ließ, das sich als einatomig erwies. Cadmium begleitet in sehr geringen Mengen das Zink, das als Silikat (Galmei), als Carbonat (Edelgalmei) und als Sulfid (Blende) vorkommt, während das edle Quecksilber außer dem wichtigsten sulfidischen Vorkommen im Zinnober HgS sich nur als Chlorür und Oxychlorid, sowie als Metall (auch in amalgamiertem Zustand) findet, z. B. im österreichischen Idria, Almaden in Spanien, Mexiko, Kalifornien, Texas, neuerdings auch in Italien und China. Das Zinksulfid wird zuerst zu Oxyd abgeröstet, dies dann wie das Karbonat mit Kohle zur Reduktion und bis zur Verdampfung des Zinks erhitzt, wobei das Kadmium sich zuerst verflüchtigt. Zinnober wird ohne oder mit Zusatz von Kalk, auch von Eisen, direkt zu flüchtigem Metall verröstet:

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg; \quad 4\ HgS + 4\ CaO = 3\ CaS + CaSO_4 + 4\ Hg.$$

Zink dient zur Bedachung und zu billigem Kunstguß, als Rostschutzüberzug „galvanisierten" Eisenblechs, da es sich zwar schneller oxydiert als dieses, aber durch Bildung einer Carbonatoberfläche Schutz vor weiterem Rosten bietet. Das Cadmium wird wegen seines niedrigen Schmelzpunktes als Zusatz bei der Herstellung niedrig schmelzender Legierungen, und sein Amalgam als Zahnfüllung verwendet. Das Oxyd des Zinks dient als wichtige Deckfarbe (Zinkweiß), da es nicht wie Bleifarben durch den Schwefelwasserstoff der Wohnräume gelb wird; denn auch Zinksulfid ist weiß und wird in Mischung mit Baryumsulfat unter dem Namen Lithopone als Deckfarbe gebraucht. Schwefelcadmium dagegen, das ebenfalls Malerfarbe ist, sieht schön gelb aus. Das Zinkion hat adstringierende physiologische Eigenschaften, das Sulfat findet daher medizinische Verwendung; es ist schwach giftig, ebenso wie Chlorzink, das zur Holz-

konservierung dient. Seine Lösung reagiert durch hydrolytische Spaltung sauer, weil das Zinkoxyd nur eine schwache Base ist: $ZnCl_2 + H_2O = 2\,HCl + ZnO$. Solche schwache Basen bilden nicht nur Salze mit Säuren, sondern zeigen auch gegenüber sehr starken Basen oft Salzbildungsfähigkeit, indem sie wie schwache Säuren reagieren. Daher löst sich Zinkhydroxyd nicht nur in Säure, sondern auch in Kali und Natron auf zu einem Salz, dem Zinkat:

$$Zn(OH)_2 + SO_4H_2 = ZnSO_4 + 2\,H_2O;\quad 2\,KOH + ZnO_2H_2 = ZnO_2K_2 + 2\,H_2O.$$

Quecksilberverbindungen.

Das metallische Quecksilber findet in der Physik und Chemie zum Absperren von Gasen viel Verwendung als flüssiges, luftbeständiges, Glas nicht benetzendes, physikalisch leicht definierbares Normalmetall ohne Oberflächenverschiedenheit. Seine hohe Dichte: 13,6 bei 0°, die geringe spez. Wärme, sein niedriger Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt 358° machen es zu Thermometern, Barometern, Widerstandseinheiten u. a. geeignet. Mit Metallen legiert sich Quecksilber meist direkt zu Amalgamen, mit den Alkalimetallen heftig und unter Feuererscheinung, chemische Verbindungen bildend. Mit wenig Metall sind sie flüssig wie Quecksilber, mit mehr Metall fest, wie die andere Komponente. Das Metall verbindet sich mit Sauerstoff erst nach Oxydationsbeschleunigung durch Erhitzen auf 400 bis 500° zu rotem Oxyd HgO; durch Fällung aus den Salzen mit Basen entsteht auch Oxyd, das aber dann gelb gefärbt ist. Der Farbenunterschied ist keineswegs Folge eines größeren Unterschieds im Energieinhalt, also auf Allotropie zurückzuführen, sondern nur durch Verschiedenheit der Oberfläche, der Korngröße, bedingt, die durch Verreiben des gröberen roten Korns zu gelbem sich beseitigen läßt und auch nur geringe Änderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit veranlaßt. Ferner wird Quecksilber in der Medizin benutzt, vor allem als Haloidsalz: das Merkurochlorid (Calomel), ein gelindes Abführmittel, das kaum löslich ist, und das sehr giftige lösliche Merkurichlorid (Sublimat), sowie das unlösliche scharlachrote Quecksilberjodid und das lösliche Cyanid, welche sämtlich stark antiseptisch wirken. Ferner wird verwendet in Salbenform das rotgelbe Oxyd und das Merkuriammonchlorid $HgNH_2Cl$, das weiße unschmelzbare „Präzipitat" mit ebenfalls antiseptischer Eigenschaft, welches aus Sublimat und Ammoniak entsteht. Das Merkurisulfid dient in der roten beständigen, also schwerer löslichen Modifikation als Malerfarbe (Zinnober) und entsteht aus dem löslicheren schwarzen Sulfid durch Erhitzen. Wie die Ionen aller schwachbasischen Metalle, so vom Gold, Platin, Silber, Eisen, Kadmium, Zink, so suchen sich auch die beiden Ionen des Quecksilbers durch Bildung von Komplexen zu verstärken, in denen die Konzentration des freien Metallions dadurch oft so gering ist, daß es nicht mehr als solches durch die üblichen Reagenzien erkannt werden kann. Die Löslichkeit eines Salzes wird aus dem gleichen Grunde der Ionkonzentrationsverringerung durch Komplexbildung oft vergrößert. So löst sich das schwerlösliche Quecksilberjodid in Jodkalium leicht zum Komplex HgJ_4K_2, aus dem mit Kali das Quecksilberoxyd nicht mehr fällbar ist. Die klare alkalische Lösung — Neßlers Reagenz — dient als scharfer Nachweis von

Spuren Ammoniak, das damit eine rotbraune Verbindung erzeugt von der Formel Hg_2NJ. Eine technisch benutzte organische Quecksilberverbindung ist das Knallquecksilber $(CNO)_2Hg$, das als Initialzünder für Schießpulver in den Zündhütchen, für Sprengstoffe in den Sprengkapseln dient und aus Alkohol und in konz. Salpetersäure gelöstem Quecksilber sich schwerlöslich abscheidet.

Als Salze schwacher Ionen sind die einfachen Verbindungen entweder wenig ionisiert, wie Quecksilbercyanid, Sublimat, oder unlöslich wie Merkurosulfat und Calomel, oder in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten unter Bildung basischer Salze wie Hydrargyrisulfat und -nitrat. Zur Darstellung der Verbindungen einwertigen Quecksilbers dient das lösliche Merkuronitrat, für die zweiwertigen das Quecksilberchlorid oder Sublimat als Ausgangsprodukt. Das Sublimat hat seinen Namen von der Darstellung durch Sublimation, Calomel davon, daß er durch Ammoniak „schön schwarz" wird durch Quecksilberabscheidung in feiner Verteilung.

Radioaktivität.

Radium und radioaktive Stoffe.* Durch das Radium und die radioaktiven Stoffe wird die Chemie auf das Grenzgebiet übergeführt, welches sie mit der Physik verbindet. Die Zahl der bekannten chemischen Grundstoffe scheint durch die Ergebnisse dieses neuen Forschungszweiges um fast die Hälfte vermehrt werden zu sollen; physikalische Untersuchungsmethoden geben Aufschluß über Existenz und Eigenschaften von neuen Stoffen, deren Mengen so gering sind, und deren Existenz teilweise von so kurzer Dauer ist, daß die analytischen und optischen Bestimmungsmethoden versagen. Für die Physik sind die Vorgänge von fundamentaler Bedeutung, da in ihrem Verlauf Elektronen in leicht dem Studium zugänglicher Form auftreten, und dem Gebäude der neuen Theorie der Elektrizität der Schlußstein eingefügt wird. Einblicke in das Wesen und den Bau der Materie eröffnen sich. Die Mikrowelt, in die bisher nur die kinetische Gastheorie einen Eingang bildete, läßt auf diesem Gebiete ihre Prozesse sichtbar und meßbar werden.

Die von Röntgen im Jahre 1895 entdeckten X-Strahlen gaben H. Becquerel die Anregung, fluoreszierende Substanzen auf unsichtbare Strahlung zu untersuchen. Im Laufe dieser Versuche fand Becquerel zu Beginn des Jahres 1896, daß Uran und seine Salze dauernd und unabhängig von vorhergehender Belichtung eine Strahlung aussenden, welche ebenso wie die Röntgenstrahlen photochemische Wirkung durch lichtundurchlässige Substanzen auszuüben vermag und die Luft ionisiert. Damit ist Becquerel der Entdecker der Radioaktivität geworden.

Frau S. Curie und P. Curie haben auf Veranlassung von Becquerel sich mit diesen ganz neuen Problemen befaßt und festgestellt, daß von allen damals bekannten Elementen nur noch das Thorium ähnliche strahlende Eigenschaften besitzt wie das Uran, ein Resultat, zu dem unabhängig G. C. Schmidt

* Dieses Kapitel ist unter Mitwirkung von Prof. H. Sieveking bearbeitet.

kam; ferner daß die Radioaktivität der Uranverbindungen nicht dem Uran allein zu danken ist, sondern neuen unbekannten Elementen von großer Strahlungskraft. Zwei solcher Elemente, das Radium und das Polonium, sind von dem Ehepaar Curie aus den Uranrückständen ausgeschieden worden. Das Polonium wird aus der Pechblende mit dem Wismut, das Radium mit dem Baryum abgeschieden; die nachherige Trennung erfolgt durch fraktionierte Sublimation, Fällung oder Kristallisation. Später (1910) ist es Frau Curie gelungen, das Radium metallisch darzustellen, dadurch daß durch Elektrolyse wäßrigen reinen Radiumchlorids mit einer Quecksilber-Kathode Radium-Amalgam und aus diesem durch Destillation in verdünnter Wasserstoff-Atmosphäre das reine Metall gewonnen wurde.

Eigenschaften.

Das Atomgewicht des Radiums beträgt nach den genauesten Messungen von Frau Curie 226,45; zur Verwendung kam wasserfreies Radiumchlorid. Das metallische Radium ist weißlich silberglänzend, in Luft nicht beständig, wohl infolge seines stark elektropositiven Verhaltens, dank welchem es auch mit Stickstoff leicht ein Nitrid bildet. Es wirkt zersetzend auf Wasser und greift organische Substanzen, z. B. Papier heftig an. Das Flammenspektrum (Giesel) zeigt 4 charakteristische Linien im roten, orangen und grünen Teil des Spektrums.

Radioaktive Präparate leuchten im Dunkeln; es ist dies keine direkte Lichtwirkung, sondern eine Fluoreszenz des umgebenden Stickstoffs der Atmosphäre, starke Präparate erregen den Röntgenschirm (Platincyanbaryumschirm) und andere fluoreszierende Körper, wie Diamanten, Flußspat, Zinksulfid.

Radiumsalze entwickeln dauernd Wärme; infolgedessen ist die Temperatur von Radiumverbindungen dauernd höher als die ihrer Umgebung. Die Wärmemenge, welche 1 g Radium pro Stunde abgibt, beträgt bei voller Ausnutzung der Strahlung 138 Gramm-Calorien.

Radiumsalze, die noch Reste von Wasser enthalten, entwickeln Gas, das sich mit einer Quecksilberpumpe entfernen läßt; das dabei erhaltene Gasgemisch besteht hauptsächlich aus Knallgas. Explosionen von Gefäßen, in denen Radiumsalze längere Zeit aufbewahrt wurden, werden auf diese Knallgasbildung zurückgeführt. Auch durch die Radiumemanation (s. u.) wird das Wasser (H_2O) in H und O zerlegt, wobei stets etwas Hydroperoxyd (H_2O_2) gebildet wird, wodurch sich der Fehlbetrag an Sauerstoff erklärt. Auch der Sauerstoff der Luft wird zu Ozon oxydiert, was sich bei starken Präparaten durch den Geruch verrät.

Glas, Porzellan, auch Edelsteine werden durch Radium in ähnlicher Weise wie durch Röntgenstrahlen infolge chemischer Einwirkung braun oder blau gefärbt.

Die Radiumsalze: Chlorid, Nitrat, Carbonat, Sulfat, sehen, in festem Zustande dargestellt, ebenso aus wie die entsprechenden Baryumsalze, mit denen sie isomorph sind, sie färben sich jedoch alle im Laufe der Zeit. Auch in ihren chemischen Eigenschaften verhalten sich Radiumsalze genau so wie die entsprechenden Baryumsalze. Radiumverbindungen senden eine Strahlung aus, die nach den Untersuchungen von H. Becquerel, P. u. S. Curie, Giesel,

Villard, Rutherford u. a. komplexer Natur ist; nach dem Vorschlag von Rutherford nennt man die einzelnen Komponenten α-, β- und γ-Strahlen. Die Analyse der Strahlungsarten erfolgt entweder durch Absorption oder durch ein magnetisches Feld.

Bedeckt man ein Radiumsalz mit einer Aluminiumplatte von 0,1 mm Dicke, so werden alle α-Strahlen absorbiert; die β-Strahlen dringen zum Teil hindurch, werden aber durch eine dickere Lage ebenfalls zurückgehalten. Am wenigsten absorbiert werden die γ-Strahlen, die man darum auch als „durchdringende" Strahlen bezeichnet. Im Magnetfeld werden die α-Teilchen von ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt und zwar im Sinne bewegter positiver Elektrizität, die β-Strahlen im Sinne der Kathodenstrahlen, also negativer Elektrizität, die γ-Strahlen gar nicht. Die Strahlung besitzt in der Luft eine sogenannte „Reichweite"; die photographische, ionisierende und Fluoreszenz erregende Wirkung hört in einer meßbaren Entfernung vom Präparat unvermittelt auf. Die Bestimmung des Verhältnisses Ladung: Masse aus der Ablenkung im Magnetfelde hat den Beweis dafür erbracht, daß die α-Teilchen aus positiv geladenen materiellen Teilchen bestehen, und zwar sind es doppelt geladene Heliumatome mit dem Atomgewicht 4, während die β-Strahlen freie Elektrizität und zwar negative Elektronen sind, deren vielleicht nur scheinbare Masse von der Größenordnung $^1/_{2000}$ des H-Atoms ist. Die Natur der γ-Strahlen ist noch nicht vollständig geklärt, doch zeigen sie viel Ähnlichkeit mit den Röntgenstrahlen. Außerdem treten mit den α-Strahlen auch noch negative Elektronen-Strahlen von geringer Geschwindigkeit auf, die man als δ-Strahlen bezeichnet hat. Ob diese primär abgespaltene Elektronen oder durch Aufprall der α-Strahlen entstanden sind, oder endlich beides, ist noch ungewiß.

Radiumhaltige Substanzen beeinflussen ihre Umgebung derart, daß alle Gegenstände, die sich einige Zeit in derselben befinden, selbst radioaktiv werden; Curie nannte die hierbei entstehende, vorübergehende Aktivität „induzierte Aktivität". Letztere wächst mit der Dauer der Beeinflussungs- oder Expositionszeit bis zu einem Maximum, dem Gleichgewicht; wird der aktivierte Körper dem aktivierenden Einfluß entzogen, so klingt seine Aktivität ab. Der Grad der Aktivierung entspricht der Stärke des Aktivators. Negative Ladung des exponierten Gegenstandes erhöht den Betrag der Induktion. Induziert aktive Körper besitzen ebenfalls wieder die Fähigkeit, Strahlungen auszusenden und die Luft zu ionisieren; sie sind in ihren Eigenschaften den dauernd radioaktiven Stoffen analog. — Man weiß jetzt, daß die induzierte Aktivität keine vorübergehende Eigenschaft der exponierten Körper ist, sondern herrührt von der Summe der aus der Emanation entstehenden Zerfallsprodukte. Die induzierte Aktivität ist also an die Anwesenheit der später zu besprechenden „Emanation" geknüpft. Uran z. B., obwohl es radioaktiv ist, erregt keine induzierte Aktivität, so wenig wie ein verschlossenes Radiumpräparat. Die Tatsache, daß die verschiedenen aktiven Induktionen nach verschiedenen zeitlichen Abklingungskurven verschwinden, ermöglicht es, Art und Zugehörigkeit verschiedener radioaktiver Substanzen zu ermitteln.

Das Radium ist nämlich nicht die einzige Substanz mit den bisher geschilderten Eigenschaften. Wie schon erwähnt, zeigt auch das Thorium und seine Zerfallsprodukte (Mesothor, Radiothor, Thor X) strahlende Eigenschaften. Uran und Thorium sind die Elemente mit dem höchsten Atomgewicht; ersteres steht im periodischen System der Elemente in der sechsten, letzteres in der vierten Gruppe; das Radium, das als Abkömmling des Urans anzusehen ist, steht in der zweiten Gruppe und schließt sich in seinen Eigenschaften an die Elemente Ca, Sr, Ba an. Andere radioaktive Substanzen.

Endlich gibt es ein drittes radioaktives Grundelement, das „Aktinium", das von Debierne im Jahre 1899 entdeckt wurde. Das Aktinium scheint in Beziehung zum Lanthan zu stehen, mit dem es vergesellschaftet vorkommt.

Schwache Aktivität zeigt das Kalium und ebenso das Rubidium, wie Campbell und Wood, bzw. Levin und Ruer gefunden haben.

Bei Untersuchungen über den Einfluß eines Luftstromes auf die Aktivität von Thorverbindungen fand Rutherford, daß auch das Thorium eine „radioaktive Emanation" von sich gibt, die gasförmig ist, und wenn sie von der Muttersubstanz getrennt wird, in einigen Minuten abklingt. Die entsprechende Emanation fand Dorn bei Radiumverbindungen, Giesel beim Emanium (Aktinium). Die Radiumemanation ist im Vergleich zur Thoriumemanation langlebig, erst nach 1 Monat verschwindet sie praktisch ganz, die Aktiniumemanation ist sehr kurzlebig.

Der gasförmige Charakter der Emanation ist von Rutherford erkannt, von dem auch die Bezeichnung stammt. Später hat man gefunden, daß die Emanation dem Henry-Daltonschen Gesetz folgt, chemisch völlig indifferent ist und sich wie ein einatomiges Gas der nullwertigen Gruppe des periodischen Systems verhält, es hat den Namen Niton erhalten. Durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen kann man die Emanationen ausfrieren lassen, der Siedepunkt der Ra-Emanation ist -65^0.

Die Dichte und damit das Molekulargewicht = dem Atomgewicht der Radiumemanation ist durch direkte Messungen von Ramsay und Gray mittels einer Mikrowage von ganz ungewöhnlicher ($12 \cdot 10^{-6}$ mg) Empfindlichkeit bestimmt zu im Mittel 222,4.

Poröse Körper verdichten die Emanation in sich, Gummi und Kautschuk halten dieselbe ebenfalls an ihrer Oberfläche durch Adsorption fest. Die Menge Emanation, welche mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht ist, heißt ein „Curie".

Wie Ramsay und Soddy fanden, entsteht beim Zerfall der Radiumemanation Helium. Später zeigte es sich, daß auch andere Elemente beim Zerfall Helium geben, z. B. das Radium selbst, und zwar wird nach den neuesten Angaben von 1 g Radium und seinen Zerfallsprodukten in 1 Jahre der Betrag von 156 cbmm Helium entwickelt. Zerfall des Radiums.

Helium ist nicht das einzige Produkt, welches beim Zerfall radioaktiver Substanzen auftritt, sondern nur das bei den meisten Stadien der Umwandlung beteiligte. Schon Frau Curie hatte in der Radioaktivität eine Eigenschaft des

Molekülatoms vermutet. Nach der geistreichen und kühnen Hypothese Rutherfords, der sogenannten Desintegrationstheorie, sind die radioaktiven Elemente in einem dauernden Umwandlungsprozeß begriffen.

Sehen wir ab von der sehr geringen Eigenradioaktivität des Kaliums und Rubidiums, so haben wir 3 radioaktive Familien, die in nebenstehender Tabelle zur Darstellung gebracht sind. In derselben bedeutet HW die sogenannte Halbwertszeit, d. h. die Zeit (J. = Jahre, Tg. = Tage, M. = Minuten), die ein Stoff braucht, um auf 50% des Anfangswertes seiner Aktivität herabzusinken, S die Strahlung, mit der der Vorgang der Umwandlung verknüpft ist, R die Reichweite der emittierten α-Strahlung, A das Atomgewicht.

Die Tabelle läßt ähnlich, wie dies im periodischen System der Fall ist, gewisse Analogien der nebeneinanderstehenden Gruppen in bezug auf ihre chemischen und hauptsächlich radioaktiven Eigenschaften, d. h. die Strahlungen und die Verzweigungen zu anderen Stoffen erkennen. Als Beispiel sei auf die Ähnlichkeit der Ra- und Th-Emanation hingewiesen, beide zerfallen unter α-Strahlung; sie bilden sich aus dem unter Abgabe von α- und β-Strahlung zerfallenden Ra bzw. Th X, sie zerfallen beide unter α-Emission in einen relativ kurzlebigen Körper, der wieder unter α-Emission einen keine α-, sondern nur β-Strahlung gebenden verhältnismäßig langlebigen Körper gibt. In beiden Gruppen tritt an der gleichen Stelle eine Verzweigung auf. Für die Ra-Reihe hat Fajans nachgewiesen, daß sowohl RaD wie RaC_2 aus RaC_1 entsteht, ferner ist zwischen RaC_1 und RaD nach den neuesten Arbeiten noch ein sehr kurzlebiger Körper RaC′ einzuschieben, so daß das Bild folgendermaßen aussieht:

$$\mathrm{RaB} \rightarrow \mathrm{RaC_1} \begin{cases} \nearrow \mathrm{RaC_2} \\ \searrow \mathrm{RaC'} \rightarrow \mathrm{RaD} \rightarrow \mathrm{RaE} \rightarrow \mathrm{RaF} \end{cases}$$

Analog findet sich in der Thoriumreihe nach Marsden und Darwin folgendes Schema:

$$\mathrm{ThB} \rightarrow \mathrm{ThC_1} \begin{cases} \nearrow \mathrm{ThD} \\ \searrow \mathrm{ThC_2} \rightarrow ? \end{cases}$$

Es fehlen für die vollkommene Analogie einstweilen in der Thoriumreihe die langlebigen Produkte, die dem RaD, RaE und RaF entsprechen. Die Lebensdauer einiger dieser Elemente, die nur nach Bruchteilen von Sekunden zu bemessen ist, entzieht sich der direkten Messung durch die Intensität der Strahlung und ist auf rechnerischem Wege aus den Reichweiten der α-Strahlung ermittelt; so ergibt sich für das RaC′ eine HW-Zeit von etwa 10^{-6} Sek. Das Endprodukt der Radiumreihe scheint das Blei zu sein, wofür sowohl das Atomgewicht des Bleis (207,1), als auch die Tatsache, daß sich in allen Uranmineralien Blei findet, eine Stütze bildet.

Verbreitung. Bei der großen Empfindlichkeit (150 000 mal größer als die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Methode) des Nachweises radioaktiver Substanzen ist der Beweis für die große Verbreitung des Radiums in der Erdrinde, d. h.

Nr.	Name	A	HW	S	R
1	Uran I	238,5	5.10^9 J.	α	2,5
2	Uran II *		2.10^6 J (?)	α	2,9
3	Uran X		24,6 Tg.	β, γ	
4	Jonium		2.10^5 J. (?)	α	3,00
5	Radium	226,4	2.10^3 J.	αβ	3,30
6	Radium-Emanat.	222,4	3,86 Tg.	α	4,16
7	Radium A		3,0 M.	α	4,75
8	Radium B		26,7 M.	β, γ	
9	Radium C_1 (α ?)		19,5 M.	β, γ	
10	Radium C_2 →	?	1,4 M.	? β (γ)	
11	Radium C′		10^{-6} Sek. (?)	α	7,06
12	Radium D		16 J.	β	
13	Radium E		5 Tg	β, γ	
14	Radium F **		134 Tg.	α	3,86
15	Blei (?)	207.1	—		

Nr.	Name	A	HW	S	R
1	Thorium	232,4	3.10^{10} J.	α	2,72
2	Mesothor I		5,5 J.	?	
3	Mesothor II		6,2 St.	β, γ	
4	Radiothor		2,0 J.	α	3,87
5	Thorium X		3,6 Tg.	α, β	4,30
6	Thor-Emanation		53 Sek.	α	5,00
7	Thorium A		0,14 Sek.	α	5,70
8	Thorium B		10,6 St.	β	
9	Thorium C_1 (α: 4,80)		55 Min.	β, γ	
10	Thorium D → ?		3,1 M.	β, γ	
11	Thorium C_2 (?)		10^{-12} Sek. (?)	α	8,60

Nr.	Name	A	HW	S	R
1	(Uran ?)				
2	Aktinium		30 J. (?)		
3					
4	Radioaktinium		19,5 Tg.	α, β	4,60
5	Aktinium X		10,5 Tg.	α	4,40
6	Aktinium-Emanat.		39 Sek.	α	5,70
7	Aktinium A		0,002 Sek.	α	6,50
8	Aktinium B		36,1 M.	β	
9	Aktinium C_1		2,15 M.	α	5,40
10	? Aktinium D → ?		4,7 M.	β, γ	
11	Aktinium C_2 (?)		?		

* Eine dritte Modifikation scheint das Uran Y zu sein; es emittiert α- und β-Strahlen und hat eine H. W.-Zeit von 1,5 Tagen.

** Radium F = Polonium.

sowohl in den trockenen Schichten als auch in Gesteinen und Mineralien, in den Wassern zahlreicher Quellen und im Meerwasser leicht zu erbringen. Besonders reich zeigen sich die Eruptivgesteine, die nach den Messungen von Strutt einen mittleren Gehalt von $0{,}5 \times 10^{-12}$ bis 10×10^{-12} g Radium im Gramm Gestein besitzen. Etwas geringer ist der Gehalt an radioaktiver Substanz in den Sedimentärgesteinen; als mittlerer Wert wird $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ angegeben. In den Quellwassern finden sich nur gelegentlich Spuren von Radium; doch enthalten sie fast ausnahmslos Radiumemanation und zwar z. T. in recht hohem Betrage. Im Erzgebirge hat man die stärksten Wasser mit etwa 2000 Macheeinheiten gefunden*. Aber auch gewöhnliches Leitungswasser enthält Spuren von Emanation und verleiht der Luft, die mit ihm in Berührung kommt, ein Leitvermögen. Sehr gering ist der relative Gehalt an Radium im Weltmeer; der absolute Betrag dagegen wird auf 20 000 Tonnen geschätzt. Das Meerwasser enthält auch Radiumemanation, aber nur ganz geringe Beträge. Die Luft über dem Meere enthält mit Sicherheit nachzuweisende Emanation, die in erster Linie vom Festlande verweht zu sein scheint. Noch in einigen Kilometern Höhe über dem Boden ist nach dem Elster-Geitelschen Verfahren ein Zerfallsprodukt der Ra-Em. auf einem negativ geladenen Draht nachzuweisen. Wesentlich stärker sind die Niederschläge am Boden, besonders in abgeschlossenen unterirdischen Räumen und Höhlen. Angereichert und somit für die fabrikmäßige Darstellung geeignet findet sich Radium in den Uranlagerstätten. Soweit unsere Kenntnis der radioaktiven Lagerstätten reicht, ist das Radium ausschließlich an Uran gebunden. Nach Krusch unterscheiden wir

a) Pegmatitgänge, z. B. in Morogoro in Ost-Afrika, in Evje bei Kristiansand und Stavanger in Norwegen;

b) Uranmineralien führende Zinnerzgänge mit sulfidischen Erzen, z. B. in Cornwall und Devon;

c) Uranmineralien führende Kobalt-, Nickel- und Edelmetallgänge, z. B. in St. Joachimsthal (Böhmen); die Pechblende von St. Joachimsthal enthält pro Kilogramm 0,233—0,373 mg Radium, der Radiumgehalt steht in ziemlich regelmäßigem Verhältnis zum Urangehalt; ferner in Gilpin County (Colorado), Närke und Västergotland (Schweden). Auf allen Gängen ist die enge Vergesellschaftung der Uranerze mit sulfidischen Erzen von Edelmetall, Kupfer, Kobalt und Nickel bemerkenswert.

Der Betrag, den die Gruben von St. Joachimsthal jährlich liefern können, beträgt (nach Krusch) 16—20 Tonnen Uranpecherz mit im Mittel 55% Ur_3O_8; 18 t Erz liefern 6 t Rückstände, aus denen ca. 1,8 g reinstes Radiumsalz gewonnen werden kann. Der Preis desselben beträgt zurzeit mehr als 300000 ℳ pro Gramm Radiumbromid, die Herstellungskosten dagegen betragen nur 8—10000 ℳ pro Gramm.

Die große Verbreitung des Radiums im Erdboden erklärt, wenigstens zum Teil, das normale Leitvermögen der atmosphärischen Luft. Zusammen mit dem

*) Vgl. hierzu den Absatz über Maßeinheiten am Schluß.

Sonnenlicht und der Lenardschen Zerstäubungselektrizität bildet das Radium mit seinen Zerfallsprodukten den natürlichen Ionisator. Da der Gesamtgehalt der Erde an Radium, berechnet aus Mittelwerten, ein sehr bedeutender ist, hat man im Wärmehaushalt der Erde einen neuen wichtigen Faktor; man hat berechnet, daß der Gesamtverlust an Wärme infolge säkularer Abkühlung durch die Zerfallsenergie der radioaktiven Stoffe ausgeglichen werden kann. Die Annahme, daß auch auf der Sonne Radium vorhanden sei, wird wahrscheinlich gemacht durch die Anwesenheit großer Mengen von Helium; auch im Spektrum einiger Sterne hat man Radium nachgewiesen.

Die gleichen Betrachtungen gelten für das Thorium. Nach Joly enthält ein Gramm

Granit und Gneis $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ g Thor. ($7{,}7 \cdot 10^{-12}$ g Radium),
Sedimentäres Gestein $0{,}97 \cdot 10^{-5}$ g Thor. ($4{,}9 \cdot 10^{-12}$ g Radium),
Wasser vom Stillen Ozean $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ g Thor,
Wasser vom Indischen Ozean $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ g Thor,
Wasser vom Atlantischen Ozean weniger als $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ g Thor.

Ein großer Teil der Erdaktivität ist somit dem Thorium zu danken. Die Gesamtausbeute scheint hier viel günstigere Prognosen zu bieten. An Stelle des teuren Radiums tritt deshalb teilweise schon das Hahnsche Mesothorium.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Radiothoriums bilden die thorhaltigen Mineralien, speziell der Monazit; das Mesothor wird aus den Thoriummineralien direkt gewonnen.

Aktinium ist ebenfalls im Erdboden nachgewiesen, so von Giesel in der Ackererde von Capri.

Darstellung.

Die Darstellung des Radiums aus den Uranmineralien geschieht nach den üblichen chemischen Trennungsmethoden für das Baryum, von dem es nachher durch fraktionierte Kristallisation der Chloride oder Bromide getrennt wird. Das Verfahren ist langwierig und hat den Nachteil, daß ein großer Teil des Radiums in dem Satz der Trennungsfraktionen zurückbleibt. Frei von diesem Nachteil ist ein neuerdings von Ebler angegebenes „Adsorptionsverfahren". Mit den Lösungen radioaktiver Stoffe bringt man kolloide Stoffe durch Rühren oder Schütteln in innige Berührung und trennt sodann durch Abpressen, Filtrieren, Zentrifugieren oder Herausnehmen die Kolloide von den Lösungen. Darauf entfernt man die adsorbierende Substanz durch Verbrennen oder Verflüchtigen ev. Abrauchen.

Physiologische Wirkungen.

In der Heilkunde und in der Biologie ist das Radium rasch zu großer Bedeutung gelangt. Den Ausgangspunkt bildet die reizende und zerstörende Wirkung der Becquerelstrahlen auf lebende Gewebe. Die Haut wird bei intensiver Strahlung angegriffen derart, daß eine Rötung auftritt, aus der sich nach einiger Zeit eine schmerzhafte, schwer heilende Wunde bilden kann. Diese Erfahrung machte Curie, der bei der Überfahrt nach England ein Präparat in der Westentasche trug. Die Wirkungen sind denen der X-Strahlen sehr ähnlich. Besonders empfindlich sind von Drüsengeweben die Testes, von lymphatischen die Milz. Das arterielle Blut wird durch Radiumstrahlen dunkler gefärbt, die

Leukozyten vermindern ihre Zahl bei Applikation von Radiumemanation. Besonders lebhafte Reaktion zeigt die embryonale Entwicklung. Auch das Wachstum der Pflanzen ist dagegen empfindlich. Bakterien werden durch Radium in ihrer Vermehrung gehemmt, zum Teil getötet. Auch Gifte werden zum Teil in ihrer Virulenz vermindert.

Fermente reagieren verschieden; einige scheinen aktiviert, d. h. zu stärkerer Tätigkeit angeregt zu werden, andere sind unempfindlich, einige werden stark geschädigt. Die Radiumstrahlung dürfte zweifellos als giftig zu betrachten sein. Doch ist die Empfindlichkeit dagegen sehr wechselnd. So werden erfahrungsgemäß relativ große Mengen ohne Schädigung vertragen, in kleineren Mengen wirkt sie anregend. — Wichtig ist der Einfluß der Emanation auf die Diastase, das Ferment der Mundspeicheldrüsen und Pankreas, der für den Stoffwechsel so wichtigen Faktoren. Sehr gering ist die allgemeine Wirkung von Emanation auf das Nervensystem.

Die therapeutische Anwendung der Emanation erfolgt durch Trinken, Baden und Einatmen; natürliche Wässer werden auch durch künstlich radioaktiv gemachte Wässer nachgeahmt. Dabei kann man noch höhere Werte erreichen, als diese zeigen. Besonders die Einatmung in geschlossenen Räumen (Emanatorien) hat in letzter Zeit sich steigender Beliebtheit zu erfreuen. Die Emanation reichert sich im Blut an (Gudzent). Versuche von Löwenthal und Gudzent legten die Wirkung der Emanation auf die Salze der Harnsäure im Organismus klar. Der Erfolg der radiumhaltigen Thermalquellen bei Gichtleiden findet dadurch eine Erklärung. Die Angabe von Gudzent, daß das harnsaure Natrium durch die Emanation gelöst wird, ist neuerdings bestritten, aber durch Versuche von Mesernitzky, der mit großer Menge Emanation arbeitete, insofern bestätigt worden, als er eine völlige Zerstörung der Harnsäure nachwies.

Erwähnt sei endlich die Anwendung starker Radiumpräparate zur Zerstörung bösartiger Gebilde, speziell krebsartiger Natur; die Applikation von Radium in unlöslicher Form in Kompressen, Polstern und Packungen und sterilisierten Injektionen.

Radioaktivitätsmessung.

Zur Messung und zum Vergleich radioaktiver Substanzen dient fast ausnahmslos die unter dem Einfluß der Strahlung erfolgte Ionisierung der Luft. Relative Messungen bieten keine Schwierigkeiten und sind in jedem Kondensator auszuführen; man bedient sich entweder eines Elektroskops, oder eines Quadrantenelektrometers mit Kompensation durch piezoelektrischen Quarz (Curie), bei starken Substanzen eines Galvanometers. Um Fehlern durch Absorption zu entgehen, mißt man häufig allein die γ-Strahlung, die der Menge der aktiven Substanz proportional ist. Als Maß der Radioaktivität erhält man die Sättigungsstromstärke gewöhnlich ausgedrückt in absol. elektrostatischen Einheiten. Es unterhält z. B. die mit 1 g Radium im Gleichgewicht befindliche Emanationsmenge einen Sättigungsstrom von $2{,}7 \cdot 10^6$ elektrostatischer Einheiten. Das entsprechende Volumen der Emanation ist 0,54 Kubikmillimeter. Als Name für diese Menge ist „1 Curie“ festgesetzt. Unterteilungen sind das Millicurie und das Mikrocurie. Den Emanationsgehalt von Quellwassern gibt

man häufig in Macheeinheiten an. Es ist das der tausendste Teil der Stromstärke in elektrostatischen Einheiten, erhalten mit der im Liter enthaltenen Emanationsmenge; für Wasser kann auch der Betrag in Milligramm-Minuten ausgedrückt werden. Da dieser Wert etwa von gleicher Größenordnung ist wie eine elektrostatische Einheit, so ist er ungefähr 1000 mal größer als die Macheeinheit. Ein sehr genaues Maß ist die Angabe der emittierten α-Teilchen; man hat daher Etalons mit bekannter Emission hergestellt; die α-Teilchen werden gezählt durch blitzartiges Aufleuchten (Scintillation) des Zinksulfid-(Sidotblende)-schirms im Spintheriskop.

Apparate zur Messung der Aktivität von Quellwassern sind konstruiert von Curie und Laborde, von Engler und Sieveking (Fontaktoskop), H. W. Schmidt u. a. Eine einheitliche Meßmethode und allgemein eingeführte Einheiten sind zurzeit noch nicht fixiert worden; es ist dies im wesentlichen die Aufgabe einer dafür ernannten internationalen Kommission.

Dritte Gruppe des periodischen Systems. Entsprechend der Abnahme der Basizität in der horizontalen Reihe ist das erste Element dieser Gruppe, das dreiwertige Bor, bereits ein Metalloid, sein Oxyd B_2O_3 bildet mit Wasser eine Säure, die Borsäure H_3BO_3, mit Basen Salze, deren bekanntestes das Natriumsalz, der Borax ist. Das folgende Element Aluminium ist ein ausgesprochenes Metall, sein Oxyd, die Tonerde Al_2O_3, ist der Typ einer Erde, schmilzt erst bei hoher Temperatur und bildet mit Säuren Salze, aus denen die Erde durch Basen wieder ausfällt. Aber beim Aluminium ist das Oxyd, oder besser sein Hydrat, noch so wenig basisch, daß es, wie das Zinkoxydhydrat, zugleich wie eine Säure mit starken Basen Salze, die Aluminate, erzeugt, d. h. es wirkt amphoter: $AlO_3H_3 + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H_2O$.

Wesentlich basischer, überhaupt von allen dreiwertigen Elementen die basischsten, sind die Homologen, die Metalle der seltenen Erden, das wenigst basische ist das Scandium; das Yttrium und Lanthan sind die am meisten basischen von allen Erdmetallen. Dazu ist das ebenfalls sehr basische Ytterbium, bzw. die beiden neuesten Zwillinge, aus denen es sich zusammensetzt, das negativere Aldebaranium oder Neo-Ytterbium, das positivere Cassiopeium oder Lutetium, zu besprechen, und alle anderen Metalle der sog. seltenen Erden, die einander sehr ähnlich und isomorph sind und keinen Platz in der gewöhnlichen Anordnung des periodischen Systems finden. Dies sind die Metalle der Terbinerden: Samarium, Terbium, Europium, Gadolinium, deren Typ das Samarium ist, und deren Oxyde, an sich farblos, vom dunkelbraunen Terbinperoxyd angefärbt sind. Dazu kommen die Metalle der Erbinerden, das Erbium mit rosafarbigem Oxyd, das Holmium, Thulium und Dysprosium, die am schwersten aus dem natürlichen Gemenge aller seltenen Erden abscheidbar sind. Bezüglich der Basizität stehen diese beiden Gruppen zwischen den zuerst genannten Elementen, welche Glieder zweier weiterer Hauptgruppen sind, der Yttererden: Scandium, Yttrium und Ytterbium, und der Ceriterden, zu denen außer dem Lanthan, dem Neodym und Praseodym

noch das dreiwertige Cer gehört. Cer tritt aber auch charakteristisch und salzbildend vierwertig auf und gehört daher zur 4. Gruppe des periodischen Systems, zugleich mit dem ausschließlich vierwertigen Thorium, dessen Oxyd, die Thorerde, mit dem Cerooxyd die Hauptbestandteile der natürlich vorkommenden seltenen Erden sind, jedenfalls die technisch allein wichtigen wegen ihrer Verwendung als Strumpfskelett des Auerschen Glühlichts. Charakteristisch verschieden von den andern sind die Elemente der farbigen Erbiumgruppe und des Zwillingsmetalls Didym, das Neodym und Praseodym, deren oft farblose Salze, fest und in Lösung, ein Absorptionsspektrum geben, d. h. Teile des hindurchgehenden farblosen Lichts absorbieren, so daß dessen Spektrum nur noch unvollkommen ist, von dunklen Linien, Streifen und Banden durchzogen, deren Lage ebenso charakteristisch für jede Substanz ist, wie das Emissionsspektrum der zu hoher Temperatur erhitzten Salze. Die Neodymsalze sind schön violettrot, die des Praseodyms, wie der Name sagt, grün, so daß Gemenge beider komplementärfarbigen Salze oft zu farblosen Didymlösungen sich mischen.

Seltene Erden.

Die seltenen Erden sind zuerst in Skandinavien gefunden und zuerst auch von dortigen Forschern — von Berzelius das Cer, von Ekeberg das Yttrium, von Mosander das Lanthan, von Nilson das Scandium, von Cleve das Holmium und Thulium —, später von Bunsen, Marignac, Lecoq de Boisbaudran und Auer von Welsbach untersucht worden. Jetzt kommt ihre Hauptmenge von Brasilien und Carolina aus dem Monazitsande, d. s. Phosphate der Ceriterden mit Thorsilikat, oder aus dem Orthit und Cerit, wasserhaltigen Silikaten der Ceriterden (mit 60% Cer), ferner der Thorerde und Yttererden, die sich als Silikat aber reichlicher im Gadolinit, im Euxenit neben Beryllium und als Phosphate im Xenotim finden. Die Erbin- und Terbinerden sind seltener, z. B. Europium nur zu 0,02% im Monazit, und weniger untersucht (Urbain, Demarçay), und es ist nicht unmöglich, daß sich manche von ihnen noch als schwertrennbare Gemische von noch unbekannten sehr ähnlichen Elementen erweisen.

Der Aufschluß des Monazitsandes erfolgt durch Schmelzen mit Kali oder durch konz. Schwefelsäure. Zuerst wird aus der Lösung das Cer als Natriumsulfatdoppelsalz gefällt, zusammen mit Lanthan, darauf das Thor durch Nitrit. Die Trennung der übrigen erfolgt durch komplizierte Methoden fraktionierter Kristallisation von Doppelnitraten — die vom Lanthan und Didym sind schwer löslich — oder von Doppelsulfaten, wobei die Yttriumsalze in Lösung bleiben, oder auch von Oxalaten oder Chromaten, oder durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak oder Natron oder schließlich durch fraktionierte Zersetzung von Nitraten oder Sulfaten durch Glühen. Die Reihenfolge steigender Basizität nach den Zersetzungstemperaturen der Sulfate bei gleichem Druck ist folgende: Cer, Scandium, Samarium, Gadolinium, Neodym, Praseodym, Erbium, Aldebaranium (Ytterbium), Cassiopeium, Yttrium, Lanthan, wobei wahrscheinlich die nicht näher in dieser Richtung untersuchten Elemente Holmium, Dysprosium und Thulium sich zwischen Scandium und Samarium einreihen werden.

Nur aus einigen Erden sind bereits durch Schmelzelektrolyse der Chloride die Elementarmetalle isoliert worden (Muthmann), neben dem Cer vom Schmelzpunkt 623° das Praseodym, Neodym und Lanthan mit den bzw. Schmpt. 940°, 840° und 810°, auch das Samarium, und sie zeigen entsprechend ihrer größeren Basizität auch große Oxydationsenergie, ähnlich dem Magnesium und Aluminium.

Das dreiwertige Bor ist, wie erwähnt, ganz ohne Beziehungen zu den Metallen der seltenen Erden, noch mehr als das Lithium und Beryllium ähnelt es dem zweiten Element der folgenden Gruppe, dem vierwertigen metalloiden Silicium. Es bildet wie dieses eine gasförmige Wasserstoffverbindung BH_3, wenn auch dieselbe noch nicht rein gewonnen ist und auch im festen Bor sich ein anderer Borwasserstoff festen Aggregatzustandes befindet. Wie Silicium entsteht es durch Reduktion seines Oxyds mit Aluminium bei hoher Temperatur, und das auf diesem Wege kristallisierte Bor, das aber mit wenig Aluminium legiert erhalten wird, ist von diamantähnlicher Härte und ähnlichem Glanze. Es ist ungleich beständiger gegen Oxydation und Salzbildung als das mit Magnesiummetall schon bei etwa 700° erhaltene amorphe Bor, so daß auch dieses Element, wie der Sauerstoff, in 2 allotropen Modifikationen ganz verschiedener Eigenschaften existiert. Bor-verbindungen.

Mit Stickstoff vereinigt es sich wie die Erdalkalimetalle zum Nitrid BN, das mit Wasser unter Bildung des Hydroxyds, der Borsäure, Ammoniak gibt, weil diese schwache Base mit der ebenfalls schwachen Säure kein hydrolysebeständiges Salz bildet. Durch Oxydation an der Luft oder mit Salpetersäure entsteht aus dem Element das Oxyd B_2O_3, ein Säureanhydrid, das auch durch Glühen der natürlichen Borsäure, des Sassolins, entsteht und mit Wasser wieder zu Borsäure wird. Als nicht flüchtiges Säureanhydrid vermag es alle flüchtigen Säuren aus ihren Salzen auszutreiben, wie die Schwefelsäure und Salpetersäure, obwohl die Borsäure nur eine sehr schwache, d. h. wenig leitende Säure ist. Unter Wasserverlust entsteht aus der normalen oder Orthosäure mit 3 OH-Gruppen $B(OH)_3$ die einwertige oder Metasäure $O=B-OH$, wie bei allen mehrbasischen schwachen Säuren. Aber selbst ihre Monobasizität ist für die schwache Säure noch zu groß, um mit starken Alkalien wie Natron beständige Salze der Formel BO_2Na zu geben, es treten vielmehr mehrere Metaborsäuremoleküle, mindestens 4, zusammen, um unter Austritt von Wasser eine zweibasische Tetraborsäure zu bilden, deren beständiges Natriumsalz der Borax ist $Na_2B_4O_7$:

$$4\,BO.OH = HO.B\overset{\cdot O \cdot}{\underset{\cdot O \cdot}{:}}B.O.B\overset{\cdot O \cdot}{\underset{\cdot O \cdot}{:}}B.OH + H_2O.$$

Solche komplexe Polysäuren bilden alle schwächeren Säuren — Kieselsäure, Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure —, um ihr Ion (BO_2') durch Anlagerung von Neutralteilen (B_2O_3) zu verstärken: $2BO_2' + B_2O_3 = B_4O_7''$.

Borate schmelzen leicht, ebenso wie Borsäureanhydrid, zu durchsichtigen, glasartigen Schmelzen, denen ähnlich die von Salzen anderer nicht flüchtiger Säuren, Silikaten, Phosphaten erzeugt werden. Wie diese haben sie die

Eigenschaft, kleine Mengen Metalloxyd homogen zur Salzbildung oder auch Lösung aufzunehmen, oft unter schöner charakteristischer Färbung, die zur Erkennung der Metalle dient; es geschieht dies in den Boraxperlen am Platindraht oder Magnesiastäbchen. Dabei färbt das Oxyd des Chroms grün, des Kobalts tiefblau, des Nickels braun. Diese Lösungsfähigkeit des Borax für Metalloxyde bedingt seine Verwendung als Lötstein zur Reinigung der Metallflächen von Oxydüberzügen, die das Haften des Lotes beeinträchtigen. Bleiborat zeigt besonders starke Lichtbrechung und wird daher optischen Glassätzen zugefügt und auch für Edelsteinimitationen verwendet. In den Borosilikatgläsern vertritt das Boroxyd direkt einen Teil Kieselsäure, wodurch zwar das Erweichen begünstigt wird, aber der Ausdehnungskoeffizient beim Erhitzen sich vermindert, welche Eigenschaft für Thermometerglas, Lampenzylinder und chemisches Geräteglas (Jenaerglas) sehr wichtig ist. Die freie Borsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und findet sich daher im Dampf mancher heißer Quellen, z. B. in den toskanischen Maremmen (Fumarolen). Die glänzenden Blättchen werden als schwaches Antiseptikum benutzt und dienten früher auch zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, sollen aber in größerer Menge giftige Eigenschaften zeigen.

Noch mehr als das Magnesium in der 2. Gruppe gehört hier das Aluminium zur zweiten Unterabteilung dieser Gruppe, der des Galliums mit den Homologen Indium und Thallium. Mit überraschendem Erfolg wurde vor der Entdeckung des Scandiums dieses Metall von Mendelejeff, der Lücke des periodischen Systems entsprechend, als Ekabor, das Gallium (Lecoq de Boisbaudran) aber als Ekaaluminium mit ihren entsprechend abgestuften Eigenschaften von ihm vorausgesagt. Wie das Gallium findet sich auch Indium (Reich und Richter) und das Thallium (Crookes) in der Zinkblende — Gallium etwa 1 : 100000 —, und ihre Entdeckung im Flugstaubkanal und Bleikammerschlamm bei der Verarbeitung der Zinkblende auf Kammerschwefelsäure ist ein Triumph der Spektralanalyse. In regelmäßiger Verschiebung wandern die Spektrallinien der Metalle dieser Gruppe mit abnehmendem Atomgewicht und gleichzeitig abnehmender Basizität von hellgrün nach ultraviolett. Thallium brennt mit grüner Flamme, wie sein Name andeutet, Indium mit blauer Flamme und hat indigblaue Linien, Gallium violette, Aluminium nur Linien im ultravioletten Teil. Analog ändert sich die Dichte von etwa 12 beim Thallium zur Dichte 2,58 beim Aluminium. Der Schmelzpunkt dagegen, der regelmäßig von 290° für Thallium über 176° für Indium nach 30° bei Gallium sinkt, macht zum Aluminium den unerwarteten Riesensprung auf 700°.

Die Elemente dieser Gruppe sind wesentlich dreiwertig, Aluminium fast ausschließlich, Gallium auch zweiwertig, Indium und Thallium sowohl ein-, zwei- und dreiwertig. Gallium und Indiummetall werden einfach elektrolytisch aus Lösungen gefällt, das Thallium besser durch Zink. Es ist das Schnabeltier der Metalle genannt worden, weil es als einwertiges Metall einmal alkaliähnlich ist — Hydroxyd und Carbonat sind löslich, seine Salze sind isomorph mit analogen Alkaliverbindungen —, dann wieder silberähnlich — das schwarze Sulfid,

das Chlorid und Jodid sind unlöslich, das Fluorid ist löslich. Als dreiwertiges Metall ist es aber in seinen Verbindungen vollkommen ähnlich und isomorph mit den Verbindungen dreiwertigen Aluminiums, Galliums und Indiums.

Aluminium-verbindungen.

Weitaus das wichtigste Element aber in der Gruppe ist das Aluminium, das, mit 7,8% an der Erdkrustenbildung beteiligt, in fast allen kristallinen Silikaten enthalten ist. Im Ton, der rein Kaolin heißt, ist es neben Kieselsäure, im Feldspat und Glimmer noch mit Alkalien oder Erdalkalien, als Doppelfluorid im Kryolith, der seiner leichteren Schmelzbarkeit wegen als Zusatz zur reinen Tonerde bei der schmelzelektrolytischen Darstellung des Metalls dient. In der Natur findet sich wasserhaltige Tonerde als Bauxit, nach seinem französischen Fundort Baux genannt. In der Lösung seines Natriumsalzes, des Aluminats AlO_3Na_3, ist durch hydrolytische Spaltung die sehr schwache Säure AlO_3H_3 als Kolloid klar gelöst und daraus durch Zusatz von „Keimen" kristallinen Hydrats die Umwandlung und Ausflockung dieser beständigeren Modifikation zu erreichen. Hydrolytische Spaltung erfahren auch die Aluminiumsalze der schwachen Säuren, insbesondere Acetat und Fluorid, aber auch Sulfat, die daher als Farbbeizen für Baumwolle Benutzung finden; denn beim Erhitzen der damit getränkten Stoffe wächst die Hydrolyse infolge der endothermen Wasserdissoziation und OH-Ionenbildung, und es flocken auf der Faser die Tonerde und basische Salze als Hydrogel aus, das den kolloiden Farbstoff, der sonst nicht darauf haftet, als Adsorptionsverbindung mit charakteristischer Farbe festhält, z. B. Alizarin kirschrot. Viele Salze anderer schwacher Basen, also vor allem Schwermetallsalze von Zinn, Chrom, Eisen, Titan, dienen als solche Metallbeizen in der Färberei. In ähnlicher Weise gebraucht man das Sulfat des Aluminiums und sein Doppelsalz, den Kalialaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, im Papierleim, indem in der Papierfaser vielleicht eine ähnliche Adsorptionsverbindung mit zugefügtem Harz und Tonerde entsteht. Auch zur Imprägnierung von Holz und als Desinfektionssubstanz hat Alaun Verwendung gefunden. Ein Metallsalz der schwachen Säure AlO_3H_3, und zwar das Kobaltsalz, ist das bei Rotglut aus den Oxyden zu erhaltende Thénardsche Blau, das Magnesiumsalz ist der als Halbedelstein benutzte Spinell, das Berylliumsalz ist der Chrysoberyll, alle von der Formel $Al_2O_3 \cdot R^{II}O$ (R^{II} = Mg, Be, Co).

In kristallisierter Form heißt das Aluminiumoxyd Korund, nach Diamant in der Härteskala der härteste Typus. Schön rot oder blau gefärbt durch Spuren isomorphen Chromoxyds bzw. vielleicht auch durch Kobaltoxyd heißt es Rubin bzw. Saphir, in anderen Farben, vielleicht durch Titanoxyd gefärbt, orientalischer Saphir, die sämtlich aus schmelzflüssiger Tonerde künstlich zu gewinnen sind. Braunrot durch Eisenoxyd ist es der Schmirgel, der als Schleifmaterial sehr wichtig ist.

Für die Elektrolyse der Tonerde und zur Erhaltung des flüssigen Zustandes (1000°) bedarf es bei der technischen Aluminiumdarstellung des Riesenstroms von 8000 Amp. für 1 □m Elektrodenfläche und zur Gewinnung von 1 kg Metall sind ca. 30 Kilowattstunden = 40 PStunden erforderlich. Kohle dient als Anode und verzehrt sich dabei durch Oxydation zu Kohlenoxydgas.

Der große Aufwand an Energie zur Abscheidung wird annähernd umgekehrt auch wieder frei, wenn das Metall sich zu Oxyd oxydiert, so daß selbst bei Verwendung von exothermem Eisenoxyd als Sauerstoffträger die Temperatur eines Gemischs von pulverisiertem Aluminium und Eisenoxyd — Goldschmidts Thermit — bis auf 3000° steigen kann. Es dient dazu, Eisenbrüche beispielsweise bei Bahnschienen auf der Strecke lokal zu vernieten oder zu verschweißen, wobei das freigewordene schmelzflüssige Eisen gleichzeitig zur Lasche an der Bruchstelle wird, während die spez. leichtere Tonerdeschlacke in der Hitze vor Oxydation schützt: $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$.

In gleicher Weise dient das Verfahren auch zur Reindarstellung kohlefreier anderer schwerflüssiger Metalle und ihrer Legierungen, so von Chrom, Mangan, Titan, Vanadin u. a., deren Oxyde im Magnesiatiegel mit Aluminiumpulver gemischt und ohne Erhitzung von außen durch eine einfache besonders lebhafte chemische Reaktion einer „Zündkirsche" aus Aluminiumpulver und Chlorat zur Einwirkung gebracht werden. So gewinnt man Ferromangan, Ferrowolfram, Ferrochrom, Chrommangan u. a., die als Zusätze bei der Spezialstahlfabrikation dienen. Bei der Darstellung von Chrom besteht die kristallisierte Tonerde aus Rubinen, indessen zu dünn infolge schneller Abkühlung, um als Schmucksteine zu dienen, nur brauchbar als harte Achsenlager für Uhrwerke u. dgl. Die hohe Wärmeentwicklung bei der Oxydation bedingt auch die Verwendung des Aluminiums als Zusatz für Sprengstoffe, die einen Sauerstoffträger, z. B. Ammoniaksalpeter, und außerdem gasliefernde Komponenten enthalten.

Das zinnweiße, d. h. bläuliche Metall ist walz- und schweißbar und durch sein geringes spez. Gewicht und seine gute elektrische Leitfähigkeit, die halb so groß wie die des Kupfers ist, geeignet als Leiter bei großen Stromstärken zu dienen. Die große Oxydationsfähigkeit des Metalls durch Luft und Wasser bleibt durch den Schutz des Oberflächenoxyds beschränkt, als Amalgam aber wird es sofort vom Wasserdampf der Luft lebhaft oxydiert. Seine Verwendungsfähigkeit in der Metallverarbeitung ist durch seine geringe Zug- und Druckfestigkeit und seine Salzbildung mit starken Säuren und Basen beschränkt, die es unter Wasserstoffentwicklung zersetzen: $Al + 3HCl = AlCl_3 + 3H$; $Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H$. Nur schwachen Säuren und Basen vermag das Metall und das sowohl schwachsaure wie schwachbasische Oxyd zu widerstehen, so daß es zu Kochgeschirren und Infusionskesseln dient oder in Legierungen verwendet wird. Magnalium mit 10 bis 25% Magnesium ist eine solche spez. leichte Legierung, und die goldfarbige Stahlbronze mit 5 bis 12% Aluminium neben Kupfer und wenig Bor wird wegen ihrer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Durchbiegen zu Wagebalken u. a. benutzt.

In verdünnter Salpetersäure löst sich Aluminium auffallenderweise nicht, indem sich auch hierbei oberflächlich eine widerstandsfähige Oxydschicht bildet. Man bezeichnet dieses Phänomen unerwarteter Reaktionslosigkeit, das viele Metalle unter wechselnden Bedingungen zeigen, z. B. Tantal, Platin, insbesondere aber Eisen und Chrom in Salpetersäure, als Passivität. Ob in allen Fällen eine indifferente Deckschicht die Ursache bildet, ist noch nicht

ausgemacht, aber wahrscheinlich. Mit Stickstoff verbindet sich Aluminium ebenfalls direkt unter Bildung von Nitrid AlN und wird daher zur Vermeidung von Gaslunkern in der Eisengießerei dem Guß zugesetzt, gemeinsam mit dem gleicherweise befähigten Titan (Lunkerthermit). Die Bildung von Nitrid aus Stickstoff vollzieht sich auch mit einem erhitzten Gemenge von Tonerde und Kohle: $Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$, und da die Nitride mit Wasser Ammoniak bilden, so wird dieser Prozeß künftig vielleicht von hoher Bedeutung für die Stickstoffdüngung werden.

Vierte Gruppe des periodischen Systems. Typisch vierwertig sind die beiden Glieder der zwei kleinen Perioden dieser Gruppe, der Kohlenstoff und das Silicium. Nur im Kohlenoxyd CO ist der Kohlenstoff sicher zweiwertig und vielleicht noch in wenigen organischen Verbindungen, z. B. der Blausäure $C \equiv N - H$, während vom Silicium eine andere als die Vierwertigkeit nicht sicher bisher festgestellt ist. Dreiwertig ist der Kohlenstoff vielleicht im Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C^{III}$. Beide Elemente sind durchaus Metalloide mit gasförmigen Wasserstoffverbindungen, von denen die des Kohlenstoffs in großer Zahl bekannt sind, z. B. Methan CH_4, Äthylen C_2H_4, Acetylen C_2H_2. Auch ihre Homologen in den drei großen Perioden, das Titan, Zirkon, Cer und Thor und auch die nähern Homologen des Siliciums, die Metalle der Untergruppe Germanium, Zinn, Blei sind nur schwach basischer Natur, so daß ihre löslichen Salze, selbst die des Bleis, hydrolytisch gespalten sind; um so weniger basisch sind sie natürlich, je höher die Wertigkeit ist. So zeigt sich das Oxyd zweiwertigen Zinns SnO noch basischer Salzbildung, d. h. mit Säuren, fähig, während das Oxyd vierwertigen Zinns als Zinnsäure mit Basen Salze, die Stannate, gibt. Das sehr seltene Germanium (Cl. Winkler) des Argyroditminerals hat ein dem Zinn sehr ähnliches Aussehen und analoge chemische Eigenschaften, ist also auch zwei- und vierwertig, steht aber dem Silicium ebenfalls nahe, kristallisiert regulär und bildet eine gasförmige Wasserstoffverbindung GeH_4. Seine Eigenschaften sind als die eines hypothetischen Ekasiliciums von Mendelejeff sehr vollkommen auf Grund des periodischen Systems vorausgesagt worden. Sein Schmelzpunkt, etwa 900°, bildet den Übergang vom Silicium, das bei Weißglut schmilzt, zu dem Zinn, dessen Schmelzpunkt 233° noch niedriger liegt als der des Bleis 334°. Das spez. Gewicht des Bleis 11,25 ist am größten, die Dichte vom Zinn ist nur 7,3, vom Germanium 5,5 und vom Silizium 2,5.

Die Gruppe des Titans, deren Oxyde zu den Erden zählen, ist ebenfalls vierwertig, sogar ausschließlich das Zirkon und Thor, das Cer auch dreiwertig, vom Titan sind dazu noch Verbindungen mit zweiwertigem Metall bekannt. Titan ist am verbreitetsten, es kommt aber nicht in großen Mengen vor. Sein an sich farbloses Oxyd TiO_2 findet sich polymorph in der Natur und ist durch Verunreinigungen braun bis schwarz als Rutil, Brookit und dann schließlich als der sehr verschiedenfarbige Anatas. Es bildet mit Basen unbeständige oder unlösliche Salze, die Titanate. Die Salze dreiwertigen Titans haben ein violettes Ion, entstehen durch Reduktion und sind ihrerseits Reduktionsmittel. Es

gibt noch ein höheres Oxyd, das mit Hydroperoxyd aus Verbindungen des vierwertigen Titans entsteht und daher kein Polyoxyd, sondern ein Peroxyd oder richtiger vielleicht eine Persäure ist, $TiO\begin{matrix}OH\\OOH\end{matrix}$, und durch ihre charakteristische Orangefärbung dem Nachweis von Hydroperoxyd und seinen Abkömmlingen, auch zur Titanbestimmung dient.

Das Zirkon (Klaproth) findet sich in der Natur als Erde ZrO_2, oder als silikatisches Mineral gleichen Namens $ZrSiO_4$, als braunroter Schmuckstein Hyazinth genannt. Das Thor (Berzelius) findet sich analog im Thorianit, der 75% Thorerde neben Uran und Cer enthält, im Thorit als Silikat $ThSiO_4$ und im Monazit, einem Gemisch mit Cerosilikat und den Phosphaten der sog. seltenen Erden der dritten Gruppe. Wie diese, und wie Kalk und Magnesia, strahlt Zirkonerde bei hoher Temperatur viel Licht aus; ihr Gemenge mit Thorerde und Magnesia bildet die Stiftmasse der Nernstlampe, die aber erst mit steigender Temperatur den elektrischen Strom leitet und daher vorgewärmt werden muß. Darauf beruht auch die Verwendung von Ceri- und Thorerde im Verhältnis von 0,9 zu 99,1% in den Auerglühkörpern, die durch Tränken von Baumwollgeweben mit dem Nitratgemisch der beiden Metalle und durch Glühen in sehr heißer Preßgasflamme hergestellt werden. Für den Transport wird die Form des Oxydskeletts durch einen leicht abbrennbaren Überzug geschützt. Die hohe Lichtstärke des Auerlichts kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß dem orangebraunen Ceroxyd CeO_2, das sich in nur kleiner Menge auf dem sehr voluminösen weißen Thoroxyd ThO_2 in feinster Verteilung befindet, eine auswählende Strahlung für kurzwelliges Licht eigentümlich ist, so daß das langwellige ultrarote und energiereiche zur Steigerung der Temperatur ausgenutzt wird; deren fünfter Potenz proportional aber wächst die Lichtstärke Begünstigt wird dies noch durch die geringe spez. Wärme des Thoroxyds und seine große Porosität. Natürliche Zirkonerde findet Verwendung als Material, das selbst außerordentlich hohen Temperaturen ohne zu schmelzen widersteht. Als Trübungsmittel für weiße Emaille vermag es infolge schwer entfernbarer Eisenspuren das gebräuchliche Zinnoxyd noch nicht zu ersetzen. Durch den leichten Valenzwechsel bei Cero- und Cerisalzen kommt eine katalytische Wirkung für die Sauerstoffübertragung bei gewissen Autoxydationen zustande, indem sich schnell mit Sauerstoff das Cerisalz bildet, das ebenso schnell an den oxydationsfähigen Akzeptor den Sauerstoff unter Rückbildung von Cerosalz abgeben kann. Thorerde hat sich neuerdings als Katalysator bei hohen Temperaturen für Wasserstoffübertragung bewährt.

Die vierwertigen Fluoride der schwachen Basen von Titan, Zirkon und Thor bilden isomorphe Komplexe wie das Kaliumfluortitanat K_2TiF_6, K_2ZrF_6, K_2ThF_6. Aus der Schmelze dieser können elektrolytisch oder durch metallisches Natrium die freien Metalle gewonnen werden, die kristallisiert auch aus ihren Oxyden durch Aluminium entstehen. In feiner Verteilung sind die Metalle selbstentzündlich, in derben Kristallen, durch eine Oxydhaut geschützt, beständig. Von ihnen hat Thorium das größte spez. Gewicht 11, Titan das kleinste. Titan

verbindet sich leicht mit Stickstoff zu Nitriden verschiedener Zusammensetzung. Das Cermetall wird durch Schmelzelektrolyse aus den Chloriden kathodisch gewonnen und findet als Legierung mit Eisen — zur feinen Verteilung und Härtevergrößerung — in den Zündsteinen der automatischen Feuerzeuge Verwendung zwecks Bildung heißer Funken durch Reibung oder Schlag, die dann ein brennbares Gasgemisch von Holzgeist oder Benzin und Luft entzünden. Reines Cer schmilzt bei 623°, die andern Elemente erst bei vollkommener Weißglut.

Silicium ist nur quantitativ das weitaus wichtigste Element dieser Gruppe, Kohlenstoff als die wesentlichste Energiequelle (Heizstoff) und als Träger des Lebens — er ist zu $17^1/_2\%$ im menschlichen Körper enthalten — besitzt als Grundstoff der gesamten organischen Chemie ungleich größere Bedeutung. Ihre Verbindungen haben naturgemäß analoge chemische Zusammensetzung und sind dennoch ganz verschieden. Dem bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen sauren Kohlendioxydgas, dem Anhydrid der Kohlensäure, CO_2, entspricht das saure Siliciumoxyd, das Anhydrid der Kieselsäure, SiO_2, das aber erst bei 1700° schmilzt. Ihr Unterschied im chemischen Verhalten kommt am besten darin zum Ausdruck, daß sie sich miteinander zu einer farblosen kristallisierten chemischen Verbindung der Formel SiC, dem Carborundum, vereinigen. Silicium wird wegen seiner diamantähnlichen Härte als Schleifmittel benutzt und bei der hohen Temperatur des elektrischen Widerstandofens aus einem Gemenge von Kieselsäure (Sand) und Kohle hergestellt unter Entwicklung von Kohlenoxyd: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. Bei weniger Kohle soll sich das dem Kohlenoxydgas CO analoge SiO, das Silicon, bilden, das aber nur bei höchsten Temperaturen etwas flüchtig ist. Die Erwartung, daß sich entsprechend der organischen Chemie des Kohlenstoffs eine Siliciumchemie mit analogen Verbindungen würde finden lassen, hat sich nicht bestätigt. Nur einige Substanzen konnten dargestellt werden, welche analoge chemische Zusammensetzung, sonst aber nichts Gemeinsames haben mit den entsprechenden organischen Körpern, die C statt Si enthalten, z. B. das Siliciumchloroform $SiHCl_3$, die Silicooxalsäure $Si_2O_4H_2$, das Silicohexan Si_2H_6.

Allotropie.

Kohlenstoff und Silicium kommen wie das Bor in mehreren Modifikationen vor. Amorphes Silicium entsteht bei relativ niedriger Temperatur aus Kieselsäure durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Magnesium als weiches dunkelbraunes Pulver ohne elektrische Leitfähigkeit. Im elektrischen Lichtbogenofen aus Kieselsäure durch Kohlenstoff und Eisen oder Carborundum reduziert: $SiO_2 + 2\,SiC = 2\,CO + 3\,Si$, ist es kristallisiert, hat die Härte von Quarz und leitet die Elektrizität wie ein Metall. Seine Legierung mit Eisen — Ferrosilicium — findet Verwendung als Zusatz bei der Stahlerzeugung, siliciumreiche Legierungen auch zur Wasserstoffentwicklung mit Alkali für militärische Luftschiffahrtszwecke, weil diese festen Reagenzien im Gegensatz zu flüssigen Säuren leicht transportabel sind:

$$Si + 4\,KOH = SiO_4K_4 + 4\,H.$$

Allotropie des Kohlenstoffs.

Vom Kohlenstoff gibt es außer der amorphen Kohle zwei kristallisierte Modifikationen, zwischen denen der allergrößte Unterschied besteht, der hexagonale, graue und den elektrischen Strom gut leitende Graphit, einer der weichsten aller Stoffe, und der härteste, der reguläre, durchsichtige, nichtleitende Diamant. Die unbeständigste Form ist natürlich die amorphe Kohle, die primäre Stufe der fossilen Kohlenstoffbildung, sei es als Torf, als Braunkohle, Steinkohle oder Anthracit — bis zu 98% C — mit kontinuierlich steigendem Gehalt an Kohlenstoff entsprechend kürzerer oder längerer Verkohlungszeit der Pflanzensubstanz. Sie zeigt bei der Oxydation zu Kohlensäure die größte Verbrennungswärme, nämlich 97 650 cal, wesentlich beständiger ist Graphit mit nur 94 810; da Diamant pro Grammatom, also für 12 g, nur 94 310 cal entwickelt, so folgert man, daß er die beständigste Modifikation ist in Übereinstimmung mit seiner wesentlich größeren Dichte 3,5, während Graphit nur 2,2, Kohle 1,8 hat. Da aber Diamant beim Erhitzen unter Luftabschluß in Graphit übergeht, so ist nur unterhalb dieser Umwandlungstemperatur der Übergang von Graphit in Diamant möglich, was in Anbetracht der genannten geringen Wärmedifferenz mit abnorm geringer Geschwindigkeit, praktisch ohne geeigneten Katalysator überhaupt nicht verlaufen wird. Falls die Stufenfolge der Verbrennungswärme bei Graphit und Diamant sich mit steigender Temperatur durch Änderung der spez. Wärmen umkehrt, d. h. die spez. Wärmen sich verschieden ändern, so könnte Graphit die beständigere Stufe werden und dann die Umwandlung in den nunmehr unbeständigen Diamanten, der bei höherer Temperatur erst beständig wird, mit der damit verknüpften größeren Geschwindigkeit verlaufen. Es ist indessen auch möglich, daß der Übergang von Diamant in Graphit gar keinen Umwandlungspunkt darstellt, die beiden Stoffe vielmehr monotrop sind, wie Arragonit und Kalkspat, Diamant also stets die unbeständige Form ist. Dann ist seine Bildung bei chemischen Vorgängen, wie die des unbeständigen Arragonits, dennoch aber möglich nach der Stufenregel als die einer primären Übergangsstufe, die durch Abschrecken erhalten bleiben kann, indem dann die Umwandlung in den beständigen Graphit unendlich langsam vor sich geht. Jedenfalls scheint es gelungen zu sein (Moissan), den in schmelzendem Eisen, also bei 1200 bis 1500°, gelösten Kohlenstoff nach dem Abschrecken der Schmelze unter dem ungeheuren Drucke, infolge der Ausdehnung des Eisens beim Erstarren unter der kalten Metallkruste, bei der herrschenden hohen Temperatur im Innern als Diamant kristallisieren zu lassen. Entsprechend der größeren Dichte des Diamanten wird Druck bei seiner Bildung zwar förderlich sein, soll aber nach neuen Erfahrungen entbehrt werden können.

In der Natur fand sich Diamant bisher noch nicht auf unzweifelhaft primärer Lagerstätte, sondern alluvial im angeschwemmten Geschiebe, Flußsande usw., in verwittertem Schiefer oder in blauem Serpentinton. Der größte bisher gefundene ist der von Pretoria im Gewicht von 3022 Karat (also ca. 600 g). Unreiner schwarzer „Carbonado" wird zum Bohren in hartem Gestein verwendet und als Schleifmaterial für Schmuckdiamanten. Die hohe

Lichtablenkung und Lichtstreuung zugleich rufen das schöne Farbenspiel hervor, das mit Härte, Glanz und Seltenheit, zuweilen neben schöner Färbung seinen Wert bedingt. Auch Diamant verbrennt, nach dem anfänglichen Erhitzen zwecks Beschleunigung, wie Graphit und Kohle in Sauerstoff unter hellem Glanze zu Kohlensäure.

Neben natürlichem blättrigem Graphit, d. h. Schreibstiftmaterial (Wasserblei) des Urgebirges wird künstlicher Graphit aus Kohle gewonnen (Acheson) durch Abdestillation der Verunreinigungen, und als Schmiermaterial gegen Reibung unter hohem Druck benutzt, während der natürliche Graphit wegen seiner Unschmelzbarkeit zu Schmelzgefäßen, ferner als leitender Überzug der Matrizenelektroden, der feinere Graphit aber nach Tonzusatz, welcher seine Härte bestimmt, für Bleistifte dient. Als Elektroden- und Lichtbogenmaterial wird er meist ersetzt durch leitenden Retortengraphit, der aus kohlenstoffhaltigen Gasen, Acetylen, Petroleum, durch Dissoziation bei höherer Temperatur entsteht, zwar ein guter Leiter, aber sehr hart und daher kein wahrer Graphit ist. Mit konz. Salpetersäure entsteht aus Graphit die Graphitsäure und weiterhin Mellithsäure, von der man weiß, daß sie ein Benzolderivat mit 12 Kohlenstoffatomen ist, deren je sechs einen Ring bilden. Da erfahrungsgemäß durch diesen Vorgang der Oxydation nur Molekülzertrümmerungen stattfinden, so muß auf ein wesentlich größeres Molekül des Graphits geschlossen werden.

Die fossile amorphe Kohle entsteht in der Natur aus Pflanzenresten durch einen langsamen Vermoderungsprozeß unter Abgabe von Wasser, Kohlendioxyd und Methan, ihre feinste Verteilung, der Ruß, durch unvollständige Verbrennung von Gasen, z. B. von Acetylen, oder durch Erhitzen von Kohlenoxyd mit Kalk:

$$CaO + 2\,CO = CaCO_3 + C.$$

Dies Verfahren dient auch zur Entfernung des relativ schweren Kohlenoxyds von den spez. leichten Heizgasen der Kohlen — Wasserstoff und Methan — für Luftschiffahrtszwecke. Der Ruß findet als Farbe (Frankfurter Schwarz oder chinesische Tusche) Verwendung. Je nach dem Ausgangsmaterial erhält man Kohle mit mehr oder weniger Verunreinigungen durch Salze, wie Kaliumkarbonat (Holzasche) u. a., die als Holz-, Tierkohle, Knochen- und Blutkohle bezeichnet werden. Die letztere dient wegen ihrer großen Oberfläche zur Adsorption von andern amorphen Kolloiden aus Flüssigkeiten, oder auch zur Absorption von Gasen und wird daher zur Reinigung von Trink- und Abwässern, zur Entfärbung von Zuckersaft u. ä., zur Aufnahme von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus der Luft und infolge der durch Sauerstoffabsorption bedingten Oxydationswirkung auch als Antiseptikum benutzt. Koks ist der Rückstand trockener Destillation von Kohle, die noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel von den Pflanzensubstanzen enthält, wodurch hierbei neben dem Teer und Ammoniak das Leuchtgas entsteht, das nach seiner Reinigung von einem Teil der Kohlensäure und kleinen Mengen Blausäure und Schwefelwasserstoff folgende Gase enthält: etwa 40 bis 50% Wasserstoff, 30 bis 40% Methan, 7 bis 9% Kohlenoxyd, 3 bis 5% schwere

Kohlenwasserstoffe — Acetylen und Äthylen —, 2% Kohlensäure, einige Prozent Stickstoff und wenig Sauerstoff.

Bei der vollkommenen Verbrennung von Koks entsteht Kohlendioxyd, das oberhalb 2000° sich zersetzt zu Kohlenoxyd und Sauerstoff: $CO_2 = CO + O$. Bei Gegenwart von überschüssiger Kohle dagegen bildet sich schon oberhalb 500° Kohlenoxyd: $CO_2 + C = 2CO$, so daß bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle im Hochofen in Anbetracht der für genügende Geschwindigkeit notwendigen hohen Temperatur nur ein Bruchteil des primär gebildeten Kohlenoxyds vollständig oxydiert und ausgenutzt wird; denn schon oberhalb 900° entsteht fast nur Kohlenoxyd. Weil ferner beim Übergang von 1 Mol. Kohlenoxyd in 1 Mol. Kohlensäure durch das oxydierende Metalloxyd sich das Gasvolumen nicht ändert, so würde auch eine Druckänderung im Hochofen nach Le Chateliers Satz vom verschiebbaren Gleichgewicht keinen Einfluß haben. Es werden daher diese kohlenoxydhaltigen Hochofengase (Gichtgase) in besonders konstruierten Motoren noch vollständig durch Verbrennung zu Kohlendioxyd ausgenutzt.

Die Darstellung von Kohlensäure aus Kohle ist deshalb nur bei niederer Temperatur möglich und die von Kohlenoxyd unmöglich, weil die Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms mit mehr als der doppelten Wärmeentwicklung verknüpft ist, als die des ersten, so daß anstatt Kohlenoxyd die Kohlensäure entsteht, solange sie noch neben Kohle beständig ist. Als Generatorgas bezeichnet man das bei hoher Temperatur aus Kohle und Luft entstehende Heizgas, das demnach aus Kohlenoxyd und Stickstoff neben kleineren Mengen Kohlensäure besteht. Aus glühender Kohle und Wasserdampf entstehen bei 1200° unter Wärmeaufnahme und Abkühlung gleiche Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff, d. i. Wassergas, neben wenig Kohlensäure, deren Menge bei niedrigerer Temperatur wächst. Sein Gemisch mit Generatorgas, das durch erneutes Heißblasen der abgekühlten Kohle mit Luft bzw. durch direktes Blasen mit Luft und Wasserdampf entsteht, heißt Halbwassergas (Dowson). Der bequemen Dosierung, der völligen und schnellen Verbrennung wegen, die höhere Temperatur erreichen läßt, dienen sie technisch vielfach statt Kohle zur Heizung, wenngleich diese Vorteile mit einem Wärmeverlust von etwa 8% bei der Darstellung erkauft werden.

Kohlenoxyd CO ist farblos, geruchlos und brennt mit blauem schwachem Licht, das aber im Überschuß von Luft durch Kohlensäurebildung farblos wird. Da man unter Verbrennung eine schnelle Reaktion bei mindestens etwa 500° versteht, die bei Gasen mit Flammenbildung verläuft, so ist auch umgekehrt Sauerstoff in Kohlenoxyd brennbar. In der Flamme des Bunsenbrenners, bei dem aus einer Düse Leuchtgas ausströmt und seitlich aus Zuglöchern Luft mit sich reißt, zeigt sich dementsprechend ein innerer blauleuchtender Kegel der Verbrennung von Luftsauerstoff im Gas, das dann im äußern Kegel durch Außenluft völlig verbrennt. An der Grenze beider ist die heißeste Stelle mit etwa 2000°, so daß ein sehr feiner Platindraht, dessen Schmelzpunkt 1725° ist, darin schmilzt. Durch den Gasüberschuß wird an der Austrittsstelle des

Brenners die Temperatur niedrig gehalten und im Verein mit genügender Strömungsgeschwindigkeit des Gases ein Zurückschlagen der Verbrennung verhütet. Ohne Mischung mit Luft brennt Leuchtgas mit leuchtender Flamme, indem die Produkte unvollständiger Verbrennung im Innern der Flamme, Äthylen, Acetylen und Kohlenstoff, durch die hohe Temperatur, welche von außen her durch Luft erzeugt wird, Licht ausstrahlen. Der Bunsenbrenner des Auerlichts aber bedarf zur Erzeugung einer hohen Temperatur nur eines Heizgases, nicht eines Leuchtgases. Der Giftigkeit des Kohlenoxyds wegen kann das sonst sehr geeignete Wassergas ausgedehnte Verwendung hierzu nicht finden.

Kohlenoxyd verdrängt aus dem roten Oxyhämoglobin des Blutes den Sauerstoff, verbindet sich mit dem Hämoglobin und bildet ein kirschrotes Kohlenoxydhämoglobin, das nur langsam wieder aufnahmefähig wird für Sauerstoff, so daß Erstickung des Organismus eintritt. Völlig trocken reagiert Kohlenoxyd nicht mit Sauerstoff, als Katalysator muß eine Spur Wasser mitwirken. Mit Natron bildet sich bei 200° aus Kohlenoxyd das ameisensaure Natrium: $NaOH + CO = HCOONa$, aus dem bei 360° unter Wasserstoffabspaltung oxalsaures Natrium technisch gewonnen wird: $2\,HCOONa = H_2 + C_2O_2Na_2$.

Kohlensäure.

Das Kohlendioxyd ist kein neutrales Gas wie Kohlenoxyd, es bildet vielmehr mit Basen Salze, die Carbonate. Es löst sich im Wasser zu etwa gleichem Volumen, und wie allgemein bei Gasen wächst die Löslichkeit proportional dem Gasdrucke, da Wasser nicht merklich sein Volumen durch Druck ändert. Bei Druckaufhebung entweicht langsam der Überschuß, z. B. in dem natürlichen Sprudelsäuerling oder den künstlichen Kohlensäurewässern. In Sekt und Bier entsteht Kohlensäure neben Alkohol durch Vergärung von Zucker. Das Gas ist etwa um die Hälfte schwerer als Luft, es sammelt sich daher am Boden der Gärungskeller und in den Höhlen natürlichen Vorkommens, z. B. der Hundsgrotte in Neapel, an. In Burgbrohl am Rhein z. B. entströmen mehr als 300 kg täglich der Erde. Kohlendioxyd kommt als Flüssigkeit von 35 Atm. Dampfdruck bei 0°, 77 Atm. bei 31,5° in Stahlzylindern in den Handel; ihre kritische Temperatur ist 31,5° C. Ihr hoher Gasdruck dient als leichttransportable motorische Kraft zur Hebung von kleinen Flüssigkeitsmengen, z. B. in Bierdruckapparaten. Der Schmelzpunkt — 57° liegt höher als der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, so daß der feste Kohlensäureschnee direkt vergast, ohne sich zu verflüssigen, und infolge der Temperaturerniedrigung, welche die Verdampfung der flüssigen Kohlensäure bedingt beim Ausfließenlassen aus dem Stahlzylinder, sich nur dieser feste Schnee bildet. Erst unter Druck schmilzt Kohlensäure, weil dadurch der Siedepunkt sich über den des Schmelzpunkts hinaus erhöht. Der starke Wärmeverbrauch beim Entspannen der Flüssigkeit macht sie geeignet zur Kälteerzeugung, besonders in Mischung mit Äther als schwer gefrierbare und benetzende Flüssigkeit. Aus eben dem Grunde dient Kohlensäure als Betriebsflüssigkeit für Kältemaschinen zur Eisfabrikation.

In wäßriger Lösung ist das Kohlendioxyd als schwache zweibasische Säure vorhanden: H_2CO_3. Die Carbonate selbst der starken Alkalien, Soda und

Pottasche, sind daher hydrolytisch gespalten, die andern sind unlöslich. Die primären Carbonate sind oft löslich, wodurch Kalk, Blei und Eisenoxydul in natürlichen kohlensäurehaltigen Wassern in Lösung gehalten werden, beim Erhitzen aber oder beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure ausfallen. Weil die schwache Säure wenig löslich und auch flüchtig ist, so wird sie von stärkeren und beständigeren Säuren aus den Salzen unter Aufbrausen ausgetrieben, schon von Essigsäure, was zur Erkennung von Carbonaten dient. Kaliumpercarbonat, das Salz der Kohlenperoxydsäure $CO\langle^{OKKO}_{O.O}\rangle CO$, wird wie die Überschwefelsäure anodisch elektrolytisch aus abgekühlter Pottaschelösung gewonnen, ist aber hydrolytisch stark gespalten und zersetzt sich leicht.

Carbide nennt man die Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen, die aus den Komponenten entstehen, meist aber, wie Carborundum oder Siliciumcarbid, aus den Oxyden mit Kohle unter Kohlenoxydentbindung hergestellt werden. So entsteht das Aluminiumcarbid, Al_4C_3, als Nebenprodukt der schmelzelektrolytischen Darstellung von Aluminium; Calciumcarbid CaC_2 aus Kalk und Kohle im elektrischen Widerstandsofen als durchsichtige Kristalle. Durch Zersetzung mit Wasser oder Säuren entstehen daraus neben den Metalloxyden die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Methan aus Aluminiumcarbid, Acetylen aus Calciumcarbid:
$C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 4\,Al(OH)_3$; $CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$.
Sie sind meist von großer Härte, und einige stehen dem regulär kristallisierenden Kohlenstoff, dem Diamant, darin kaum nach.

Methan oder Sumpfgas, CH_4, entsteht durch Gärung der Cellulose neben Kohlensäure: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3\,CO_2 + 3\,CH_4$, und findet sich daher in den Höhlungen der Kohlenlager, wo es die gefährlichen schlagenden Wetter bildet, wenn es sich mit Luft (6 bis 12 Vol.) mischt. Durch das feinmaschige Drahtnetz der Davyschen Grubenlampe findet eine Explosion des Gemisches nur im Innern der brennenden Lampe statt, die dabei verlischt und so die Gefahr anzeigt, während die Abkühlung des brennenden Gases durch das Drahtgitter die Fortpflanzung nach außen verhindert. Methan ist der einfachste gesättigte Kohlenwasserstoff und entsteht als Zersetzungsprodukt in den natürlichen Petroleumlagern oft in ungeheurer Menge. In Siebenbürgen entwich 1910 einer Quelle täglich ein Gasstrom von 1 Million cbm Methan, dessen lebendige Energie allein einer Arbeitsleistung von fast 200 PS entsprach. Methan hat, auf gleiche Volume berechnet, fast den 4fachen Heizwert (9540 Cal/cbm) des Wasserstoffs, Acetylen hat den 5fachen, und sie dienen daher beide zur autogenen Schweißung statt des Wasserstoffs.

Acetylen C_2H_2 wird mit viel Luft gemischt auch zur Beleuchtung benutzt. Da es indessen eine endotherme Verbindung ist, deren Zersetzung freiwillig unter Rußbildung verlaufen kann: $C_2H_2 = 2C + H_2$, und daher durch einen Katalysator nur eingeleitet zu werden braucht, um zur Explosion zu führen, so darf es als Flüssigkeit unter Druck nicht transportiert werden. In Aceton

dagegen lösen sich 25 Volumen bei 1 Atm. Druck auf, und diese Lösung soll sogar unter Druck ungefährlich sein und dient daher als transportable Beleuchtungsquelle. Durch seinen großen Luftbedarf zur Explosion ist es besonders gefährlich, da es noch mit 20 Vol. Luft explodiert. Als endotherme Verbindung entsteht es direkt aus den Komponenten bei der hohen Temperatur des Lichtbogens.

Cyanverbindungen.

Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht hierbei die endotherme Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure CNH, so genannt, weil sie nicht wie die meisten anderen Säuren sauerstoffhaltig ist. Sie ist das Spaltprodukt einer komplizierten Zuckerverbindung der bitteren Mandeln und kommt in vielen Pflanzen vor. Sie ist ganz außerordentlich giftig durch die stark reduzierende Wirkung ihres zweiwertigen Kohlenstoffatoms, wodurch sehr schnell die Atmung gelähmt wird. Als Gegenmittel dient Hydroperoxyd, das die Blausäure zu unschädlichen Produkten oxydiert. Ein Salz, das Natriumcyanid, wird in der Hauptsache zur Goldextraktion verwendet; seine Darstellung erfolgt auf verschiedene Weise, z. B. durch Erhitzen von Natriumamid mit Kohle: $C + NH_2Na = H_2 + C{=}N{-}Na$, oder das Kaliumsalz auch bei höherer Temperatur aus Pottasche, Kohle und Ammoniak: $K_2CO_3 + 2\,NH_3 + C = 2\,KCN + 3\,H_2O$; schließlich entsteht auch im Kohlelichtbogen aus Ammoniak die Blausäure, die mit Alkali die Salze erzeugt. Blausäure ist eine sehr schwache flüchtige Säure, die daher selbst von der schwachen Kohlensäure aus ihren Salzen ausgetrieben wird. Ihr schwaches Ion CN' verstärkt sich daher gern durch Anlagerung von Cyaniden zu Cyanidkomplexen, wodurch Salze sehr beständiger komplexer Säuren entstehen, z. B. das nicht mehr giftige gelbe und rote Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$ bzw. $K_3Fe(CN)_6$. Sie werden so genannt, weil sie früher aus dem Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Blut gewonnen wurden. Das Ferrisalz der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$, ist das unlösliche Berlinerblau der Formel $Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3$. Das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$, ist das ähnliche unlösliche Turnbullsblau der Formel: $Fe_3^{II}[Fe(CN)_6]_2$, die beide schönen Kupferglanz zeigen und in der Druckerei, sowie als Malerfarbe Verwendung finden. Früher bildeten sie auch den Farbstoff für das preußische Militärtuch, der auf der Faser durch Einwirkung beider löslicher Reagenzien erst entstand. Auch das Cyan des Leuchtgases wird in der Form der blauen Komplexe im Wäscher und der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabrikation erhalten. Aus Ferrocyankalium gewinnt man durch Glühen mit metallischem Natrium neben Cyankalium ebenfalls Cyannatrium, wobei sich metallisches Eisen aus der Schmelze absetzt:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2\,Na = 2\,NaCN + 4\,KCN + Fe.$$

Das eigentliche Cyan $(CN)_2$ ist ein brennbares Gas, das direkt aus Kohlenstoff und Stickstoff im Lichtbogen endotherm entsteht.

Kieselsäure.

Die Kieselsäure findet sich in verschiedenen Modifikationen in der Natur, hexagonal kristallisiert einmal als Bergkristall rein, farbig als Rauchtopas oder Amethyst, kryptokristallin als Quarz und Sand, und dann in anderer

Kristallform als Tridymit, amorph ferner als Kieselgur oder Infusorienerde, die als schlechter Wärmeleiter und zur Aufsaugung von Nitroglycerin (Gurdynamit) Verwendung findet. Wasserhaltig und amorph kommt Kieselsäure als Opal vor, oft mit schönem Farbenspiel durch Unterschied im Wassergehalt der verschiedenen Schichten, ferner als Chalcedon, Jaspis und Achat, und unrein als Feuerstein oder Flint. Aus geschmolzenem Bergkristall und Quarz werden Geräte hergestellt, die abgesehen von viel höherem Schmelzpunkt — ca. 1700° — gewöhnlichem Glas dadurch überlegen sind, daß sie infolge ihres sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten dem schroffsten Temperaturwechsel widerstehen.

Als schwache und schwer lösliche Säure wird Kieselsäure aus löslichen Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden. Als Hydrosol bleibt das Kolloid bei bestimmter Konzentration der Reagenzien in Lösung und kann durch Dialyse von dem Kristalloid Chlornatrium befreit werden. Das Hydrosol flockt mit vielen, besonders hochvalentigen Elektrolyten wie Aluminiumchlorid aus. Als reversibles Kolloid ist das Hydrogel durch Anätzung mit einer Spur Alkali dann wieder in Lösung zu bringen, zum Unterschied von kolloidem Gold oder Platin, deren Flockung irreversibel ist. Das Kolloid wandert mit dem positiven elektrischen Strom (Elektroendosmose oder Kataphorese) ähnlich einem Ion, doch folgt es nicht dem Faradayschen Gesetz; durch Ausfrieren oder Erhitzen flockt es aus. Die Säure ist so schwach, daß selbst Salze von Alkalien nur als Polysilikat sich lösen, dessen Säure ähnlich der Tetraborsäure aus mehreren Molekeln der Ortho- ($Si(OH)_4$) oder Metakieselsäure (SiO_3H_2) unter Wasseraustritt entsteht, in freiem Zustande aber unbekannt ist. Die Lösung in Alkalien heißt Wasserglas, weil beim Eindunsten die wasserlösliche Masse wie Glas durchsichtig ist. Alle anderen Silikate sind unlöslich, ebenso die Alkalidoppelsilikate des eigentlichen Glases.

Silikate.

Die Gläser sind amorphe Substanzen, deren physikalische und chemische Eigenschaften daher in allen Richtungen gleich sind, isotrop, wie bei regulären Stoffen, zum Unterschied von anders kristallisierten. Nur kristallisierte haben einen bestimmten Schmelzpunkt als Umwandlungspunkt der festen und flüssigen Phase. Man faßt daher die Gläser und analoge amorphe Stoffe als unterkühlte Flüssigkeiten mit großer Viskosität oder innerer Reibung auf, so daß das Schmelzen nur eine kontinuierliche Verminderung ihrer Zähflüssigkeit ist. Da ihre Zusammensetzung nicht stöchiometrisch ist, so müssen sie als Lösungen angeschen werden. Das „Entglasen" alten Glases beim Erhitzen beruht dann auf der Beschleunigung des Kristallwachstums an allmählich entstandenen unsichtbaren Kristallkeimen eines Komponenten in dieser „festen" Lösung. Durch langsames Abkühlen werden Spannungen bei amorphen Substanzen vermieden. Fensterglas ist ein Kalkalkalisilikat der ungefähren Formel $(NaK)SiO_3 . CaSiO_3 . 4SiO_2$ und wird aus Natriumsulfat, Kohle, Kalk und reinem Sand hergestellt, oder reines Glas auch aus Soda, Pottasche, Kalk und Sand. Ein Zusatz von Bleioxyd und Boroxyd erzeugt durch größere Lichtbrechung das Flintglas optischer Instrumente und den „Straß" für Edelsteinimitationen. Tonzusatz

macht das Glas zähflüssiger und dient zu Flaschenglas und für Emaille. Die Färbungen werden durch Metalle oder ihre Oxyde erteilt, Rubinglas durch fein verteiltes Gold, blaues Glas durch das Oxydul des Kobalts, grünes durch Chromoxyd, violettes durch Manganoxyd.

Ton ist Aluminiumsilikat, das Verwitterungsprodukt der Feldspate, und wird im reinsten Zustande (Kaolin) nach dem Schlämmen auf Porzellan verarbeitet, das das Brennen bei hohen Temperaturen erträgt, dabei nur etwas frittet, dicht, aber durchscheinend und rein weiß ist, und als opake, aber durchscheinende, glänzende Glasur hochschmelzenden Feldspat erhält. Weniger rein, nämlich kalk- und feldspathaltig, ist der Ton des porösen und nicht durchscheinenden Steinguts, das daher nicht so hoch gebrannt werden darf wie Porzellan und mit einer niedriger schmelzenden bleihaltigen Glasur versehen wird. Stärker mit Kalk verunreinigt und daher ebenfalls auf dem Bruch erdig porös ist der Ton der Majolika (Fayence), der zum Undurchlässigmachen eine noch leichter schmelzende Glasur aus Kochsalz mit überhitzen Wasserdampf erhält, wodurch sich oberflächlich ein wenig Feldspat bildet. Das Steinzeug erhält die gleiche Glasur. Es steht zwischen Porzellan und Steingut, indem es zwar einen dichten, völlig gesinterten feldspathaltigen Scherben darstellt, aber der Sinterung wegen nicht so hoch gebrannt wird wie Porzellan und nicht durchscheinend ist. Ist der Ton durch Eisen und Quarz farbig und verunreinigt (Letten), so taugt er noch zu Chamotte, die aber nicht fritten und sintern darf, also feldspatfrei sein muß. Kalkhaltiger unreiner Ton (Mergel, Lehm) dient zu Ziegelsteinen und für Zement.

Zemente enthalten neben unreinem Ton noch Sand und noch mehr Kalk, die auf Weißglut (bis zum Sintern) erhitzt und dann gepulvert werden. Ein natürliches Zementgemenge ist der Tuffstein vom Laacher See oder der Traß. Portlandzement wird durch Brennen von Mergel und Kalk gewonnen. Er enthält neben etwas Eisenoxyd 55 bis 65% Calciumoxyd, 4 bis 9% Tonerde und 25 bis 30% Kieselsäure. Das Hartwerden des Zements unter Wasser beruht vielleicht auf einer Hydratbildung der Silikate, vielleicht auch auf hydrolytischer Bildung von voluminösen hydratisierten Calciumaluminaten.

Synthetischer Ultramarin (Gmelin 1829) oder Lasurstein ist wie das natürliche Mineral ein Tonerde-Natrondoppelsilikat mit gebundenem Natriumpolysulfid, das die blaue Farbe durch unbekannte Art der Bindung bedingt, ihr Verhalten ist dem des schön blaufarbigen Minerals völlig gleich. Es entsteht durch Glühen von Ton mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda unter Luftabschluß, wonach das erhaltene Ultramaringrün mit Zusatz von Schwefel unter Luftzutritt weiter geglüht wird bis zur richtigen Nuance des gewünschten Blau. Je nach Schwefelgehalt und Arbeitsweise werden Ultramarine verschiedener Blaunuance und Farbe erhalten.

Von Zinn und Blei, den Homologen des Siliciums und Germaniums, findet sich nur das Blei zuweilen in gediegenem Zustand. Das Zinn kommt zumeist gleich dem Silicium als Dioxyd vor, Zinnstein oder Kassiterit genannt, aus dem durch Kohle das erst bei 1600° flüchtige Metall ausschmilzt. Wie das

Germanium kommt das Blei sulfidisch vor als Bleiglanz PbS. Unbedeutender ist das Vorkommen des Bleis als Sulfat, Carbonat u. a. m. Das Bleisulfid wird halb abgeröstet zu Bleioxyd oder -sulfat neben restierendem Sulfid und dann bei höherer Temperatur unter Luftabschluß das Metall ausgeschmolzen: $2PbO + PbS = SO_2 + 3Pb$; $PbSO_4 + PbS = 2SO_2 + 2Pb$. Oder es wird durch Eisen beim Erhitzen Schwefeleisen gebildet, das auf dem geschmolzenen Blei schwimmt. Aus der Bleiglätte, die beim Abtreiben von Silber erhalten wird, gewinnt man das Frischblei durch Reduktion mit Kohle. Ein reines Blei erhält man auch durch anodisch-elektrolytische Auflösung des Werkbleies in Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyten und gleichzeitige kathodische Wiederabscheidung.

Allotropie des Zinns.

Vom Zinn gibt es zwei kristallisierte Modifikationen, wie vom Kohlenstoff, die aber enantiotrop sind und bei $+ 20^0$ ihren Umwandlungspunkt haben, oberhalb dessen weißes Zinn mit der Dichte 7,3, unterhalb 20^0 das voluminösere graue beständig ist. In kalten Ländern, wie in Rußland, zeigt sich daher bei sehr tiefer Temperatur, am schnellsten bei -48^0, durch die Volumenvergrößerung ein Zerfall des Zinns, z. B. der Orgelpfeifen oder ganzer Zinnblöcke, zu Pulver, wobei rapide die Umwandlung dort nur vor sich geht, wo bereits eine Keimbildung von grauem Zinn auslösend als Ansteckung, wie bei einer Krankheit, wirkt, weshalb man diese Erscheinung als „Zinnpest" bezeichnet.

Das Metall ist bläulich-weiß und weich, so daß es mit geringen Mengen Blei legiert zu dünnen Blättern, Stanniol, walzbar ist. Eine spröde Modifikation bildet sich erst oberhalb 170^0. Zinn ist ziemlich edel und dient daher im Weißblech als Überzug über Eisen, das verstäubte Metall auch zur Papierversilberung (Argentine). Selbst Kupfergefäße werden verzinnt, weil Zinn nicht giftig und weniger basisch als Kupfer ist, in kohlensäurehaltiger Luft daher kein Karbonat gibt. Sein an sich niedriger Schmelzpunkt wird infolge Legierung mit Blei im Verhältnis 1 : 1 noch weiter bis auf 150^0 erniedrigt (Weichlot). Mit 10% Antimon bildet es Britanniametall.

Zinnverbindungen.

Die Salze zweiwertigen Zinns sind Reduktionsmittel, fällen aus edleren Metallösungen das Metall aus und wirken aus dem gleichen Grunde durch lokale Farbstoffreduktion farb„ätzend" beim Drucken. Das Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ bildet mit Säure ganz beständige Salze, seine Salzlösung in Alkali ist aber stark hydrolysiert. Das Hydroxydul ist aber eine Mittelstufe, bei deren Bildung weniger Energie frei wird, als bei weiterer Oxydation zum Oxydhydrat vierwertigen Zinns, in das es daher unter Metallbildung freiwillig übergeht: $2\,Sn(OH)_2 = Sn + Sn(OH)_4$. Die Salze vierwertigen Zinns, als Säure oder Base, wie das „Präpariersalz" SnO_3Na_2 und das Pinksalz — vom englischen pink (= rot) — $(NH_4)_2SnCl_6$, werden leicht beim Erhitzen hydrolytisch gespalten, und die ausfallende Zinnsäure SnO_4H_4 bildet mit Farbstoffen wie Alizarin Lacke. Wie viele andere wenig basische und wenig saure, also indifferente Oxyde amorpher Art verhält sich sehr oberflächenreiches frisch gefälltes Oxyd — sogen. Orthozinnsäure — viel reaktionsfähiger als wasserärmeres mit geringer Oberfläche — sogen. Metazinnsäure —, ohne daß sie aber

als besondere allotrope Modifikationen anzusehen sind. Ein braunrotfarbiges Gemenge von Zinnsäure mit metallischem Gold, der Cassiussche Goldpurpur, der zur Porzellanvergoldung dient, entsteht bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldsalzlösung, indem sich durch die Reduktion neben Goldmetall Zinnchlorid bildet, aus dem durch Hydrolyse das Zinnhydroxyd entsteht. Da sich das Produkt wie eine chemische Verbindung verhält — mit konz. Salzsäure löst sich z. B. zugleich das Goldmetall mit dem Zinnhydroxyd auf —, so nennt man solche Verbindung nicht stöchiometrischen Verhältnisses eine Adsorptionsverbindung oder auch Kolloidverbindung, weil gerade kolloide Substanzen, wie auch hier beim Goldpurpur, oft solche Verbindungen erzeugen. Auch mit Seide gibt die Zinnsäure eine solche Verbindungsart und dient daher in großen Mengen zu ihrer künstlichen Beschwerung.

Das wasserfreie Oxyd, SnO_2, wird durch Zerstäubung des geschmolzenen Metalls in Luft gewonnen und ist ganz unlöslich in Lösungen von Säure und Basen, es dient als weißes Trübungsmittel der Emaille. Das entsprechende Sulfid, SnS_2, in goldglänzenden Blättchen sublimiert, wird als Musivgold zum Bronzieren benutzt. In ganz trockenem Chlorstrom bildet sich flüchtiges Zinnchlorid $SnCl_4$, und dies Verhalten benutzt man zur Entzinnung von Weißblechabfällen, da nur bei Gegenwart von Spuren Wasser als Katalysator auch das Eisen vom Chlor angegriffen wird.

Blei und seine Verbindungen.

Das Bleimetall ist so weich, daß zwei Platten mit frischen Schnittflächen unter Druck zusammenfließen. Zur Verwendung als Schrot muß es daher einen kleinen Zusatz vom spröden Metall Arsen erhalten, für Letternmetall und Hartblei ein Viertel Antimon und etwas Zinn. Frische Bleiflächen haben Fettglanz. Es autoxydiert sich in feuchter Luft sofort an der Oberfläche, deren Oxyd dann eine Schutzdecke bildet. Es ist aber edler als Kadmium, Zink und Eisen, und luftfreies Wasser wirkt nicht darauf; wohl aber bildet es mit feuchter Luft und Kohlensäure unlösliches Bleicarbonat, das sich aber mit mehr Kohlensäure zu Bicarbonat auflöst, sodaß dadurch bleierne Wasserleitungsrohre zerfressen werden. Von Salzsäure und Schwefelsäure dagegen wird es infolge der Bildung solcher unlöslichen schützenden Oberfläche nicht angegriffen, da Bleichlorid und Bleisulfat schwer löslich sind. Dies ermöglicht die Verwendung von Blei im Kammerverfahren der Schwefelsäurefabrikation. Das Metall findet neben dem Oxyd vierwertigen Bleis ferner in den Bleiakkumulatoren große Verwendung, in denen beim „Formieren" Schwefelsäure elektrolysiert wird. Beim Laden der Akkumulatoren wird SO_4'' an der positiven Platte entladen, das gebildete $Pb(SO_4)_2$ aber als Salz einer sehr schwachen Base hydrolytisch gespalten, und braunes die Elektrizität leitendes Bleidioxydhydrat $PbO_2 . H_2O$ gebildet. An der negativen schwammigen Metallplatte wird das Bleiion des Bleisulfats entladen, und Metall entsteht:

$$PbSO_4 + SO_4'' + 2\oplus = Pb(SO_4)_2\ (+ 3H_2O = PbO_2 . H_2O + 2H_2SO_4);$$
$$PbSO_4 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = Pb + H_2SO_4.$$

Es wird also Schwefelsäure gebildet, und an ihrem spez. Gewicht wird aräometrisch der Ladevorgang verfolgt. Beim Entladen wandert umgekehrt $H^{\cdot}$

zur braunen positiven Bleidioxydplatte und wird entladen, wobei sich durch Reduktion Bleioxyd PbO, mit Schwefelsäure danach Sulfat bildet, die Elektrode aber sich positiv auflädt; das SO_4'' wandert zur Metallplatte, die sich durch seine Entladung negativ auflädt: $2H' + PbO_2 = H_2O + PbO + 2\oplus$; $SO_4'' + Pb = PbSO_4 + 2\ominus$. Es wird also Schwefelsäure verbraucht bei der Entladung.

Das erwähnte Bleidioxyd PbO_2, auch irrig als Superoxyd benannt, hat kaum basische Eigenschaften, die es nur durch Bildung von komplexen Salzen betätigt, z. B. $PbCl_6(NH_4)_2$. Es bildet vielmehr mit Alkalien Salze, Plumbate, und gibt seinen Sauerstoff langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, also mit Überdruck, so daß es als Oxydationsmittel gilt.

Das Bleioxyd PbO ist deutlich basisch, und seine Salze finden viel Verwendung. Das Carbonat $PbCO_3$ ist Bleiweiß, wie alle Bleifarben von hervorragender Deckkraft durch starke Brechung, die in dünner Schicht schon Totalreflexion des Lichts bewirkt. Es wird durch Kohlensäure aus dem Acetat des Bleis, dem Bleizucker gewonnen, dessen basisches Salz, der Bleiessig, in wäßriger Lösung das offizinelle Bleiwasser ist. Auch elektrolytisch anodisch kann Bleiweiß aus Blei und Kohlensäure erhalten werden. Wie alle Bleifarben dunkelt es in Wohnräumen stark durch Bildung braunen Sulfids. Das gelbe Oxyd selbst, die Blei- oder Silberglätte, dient unter Salzbildung mit den Fettsäuren des gekochten Leinöls (Firnis) zur katalytischen Beschleunigung der Oxydation des Öls an der Luft und seiner Polymerisation, auf welchen beiden Vorgängen das Trocknen des Öls beruht (Sikkativ); ähnlich wirkt übrigens auf den Trocknungsprozeß auch das weiße borsaure Manganoxydul (weißes Sikkativ). Das sogen. Bleipflaster ist ölsaures Blei. Bleioxyd reagiert indessen zugleich als schwache Säure, wirkt also amphoter und löst sich daher wie Zinnoxydulhydrat in Alkali zu Salzen, den Plumbiten.

Durch Erhitzen auf 450° bildet sich aus Bleioxyd die rote Mennige oder das Minium, von dessen früher Verwendung für die Buchstabenmalerei sich der Name Miniaturen ableitet. Es ist das Bleisalz der Bleisäure PbO_4Pb_2 ($= Pb_3O_4$) und wird als schweres Oxyd mit sehr großer Deckkraft zur Grundierfarbe für Metallölanstriche benutzt. Da es bei 636° bereits einen Sauerstoffdruck von 1 Atm. hat und sich dabei in Bleioxyd zurückverwandelt, so darf diese Temperatur bei der Darstellung in reinem Sauerstoff, in Luft hingegen nicht 550° überschritten werden. Mennige sieht bei dieser hohen Temperatur braunschwarz aus, wie auch andere Oxyde, das des Zinks, Zinns, Titans und Quecksilbers, mit der Temperatur ihre Lichtabsorption verändern.

Blei und besonders Bleisalze bilden durch ihre langsame Wirkung das schlimmste Industriegift (Bleikolik); denn das Fett resorbiert nur allmählich Bleioxyd unter Salzbildung. Infolge der Ausfällung ganz unlöslichen gelben Bleijodids PbJ_2 wirkt Jodkalium als Gegenmittel.

Fünfte Gruppe des periodischen Systems. In dieser Gruppe der drei- und fünfwertigen Grundstoffe nimmt das erste Element, der gasförmige Stickstoff, eine Ausnahmestellung ein und weicht noch viel mehr von seinem

Homologen, dem Phosphor, ab, als die entsprechenden Elemente in den früheren Gruppen; er ist wegen seiner Sonderstellung schon gleich zu Anfang besprochen. Die drei Homologen der dazu gehörigen Untergruppe Arsen, Antimon und Wismut schließen sich dem Phosphor mit der vorauszusehenden Abstufung ganz an. Sie zeigen durchaus den allmählichen Übergang vom typischen Metalloid Phosphor über das Halbmetall Arsen, das noch ganz metalloidisch und sehr phosphorähnlich ist, zum Antimon und schließlich zum deutlich metallischen Wismut. Die homologen drei Elemente der ersten Hälfte der großen Reihen oder Perioden, Vanadin, Niob und Tantal, sind seltene Metalle, doch so wenig basisch, daß sie sämtlich Säuren bilden, und zwar von der Zusammensetzung derjenigen der homologen Elemente also $H_3Me^VO_4$ mit fünfwertigem Metall, entsprechend der Phosphorsäure, Arsen- und Antimonsäure; sie geben ferner Anhydride dieser Säuren, die in der Zusammensetzung dem Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, analog sind und wie dieses durch Verbrennen der Elemente entstehen. Die Metalle selbst entstehen umgekehrt durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen, wobei aber nur unreines karbidhaltiges Metall sich bildet. Reines Tantalmetall entsteht durch Dissoziation des Oxyds im Vakuum, ähnlich den Edelmetalloxyden, jedoch erst bei etwa 2000°, indem das auch umgekehrt aus Metall leicht entstehende Oxyd TaO_2, das selbst leitend ist, elektrisch als Widerstand geheizt wird. Das Metall findet Verwendung als Widerstand in elektrischen Metallfadenlampen, die mit der Hälfte Stromarbeit den gleichen Lichteffekt strahlen wie Kohlefaden, nämlich mit 1,8 Watt pro Kerze. Es ist direkt als gezogener Metalldraht verwendbar und daher dauerhafter als die bezüglich der Stromausbeute zweckdienlicheren Wolframlampen, deren Metall aber als feiner Draht aus dem reinen Regulus bislang nicht zu erhalten ist. Der Schmelzpunkt des Tantals liegt bei 2300°, der des Niobs bei 1950°, der des Vanadins bei 1680°. Das letztere wird als Zusatz zu Werkzeugstahl schon bei 0,1 bis 0,2% mit gutem Erfolg benutzt. Als Ausgangsmaterial dient dafür das natürliche Bleivanadat und das Uranpecherz, für Niob und Tantal das Ferrosalz ihrer Säuren, der Kolumbit, ein Niobat, bzw. der Tantalit, ein tantalsaures Salz. Mit Stickstoff geben sie alle drei Nitride, die, wie allgemein die Nitride, mit Wasser Ammoniak entwickeln: $2\,VN + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + V_2O_3$. Vanadinsäure und ihre Salze geben leicht Sauerstoff ab und sind daher Oxydationsmittel, verwendbar z. B. zur Darstellung von Anilinschwarz. Derivate niederer Wertigkeit von vier-, drei- und zweiwertigem Metall sind bekannt, auch vom Niob und Tantal.

Tantal.

Phosphor, der Typ der Hauptgruppe, existiert wieder in mehreren Modifikationen, zunächst als farbloser Phosphor, vom Alchemisten Brand 1669 entdeckt, die unbeständige, regulär kristallisierende Modifikation, die als erste Stufe der Phosphorbildung entsteht und nur durch Abschrecken erhalten bleibt. Er ist so weich wie Wachs und transparent, hat das niedrigste spez. Gewicht und die stärkste reduzierende Wirkung, so daß er sich schon bei Zimmertemperatur unter Lichterscheinung so stark autoxydiert, daß Sauerstoff dabei

Allotropie des Phosphors.

in gekoppelter Reaktion sich in das energiereichere Ozon verwandelt. Beim Schmelzpunkt von 44° tritt Entflammung ein. Wegen seiner Reaktionsfähigkeit ist er stark giftig, und weil er sich in Fetten und Ölen löst — leicht auch in Schwefelkohlenstoff —, so wirken im menschlichen Körper schon 0,1 g tödlich, während durch chronische Vergiftung Knochennekrose, an den Zähnen besonders, ähnlich dem Skorbut, sich einstellt. Für Zündhölzer darf er in Deutschland nicht mehr benutzt werden. Bei 290° siedet er, aber bereits mit Wasserdämpfen, also im Partialvakuum, verflüchtigt er sich mit charakteristischem Geruch und wird an der Grenze des Luftzutritts, an der Stelle der Kondensation des Wasserdampfes, durch das Leuchten erkannt. Aber nur in Luft, nicht in Sauerstoff von mehr als $\frac{1}{2}$ Atm. Druck, leuchtet er, vielleicht weil in reinem Sauerstoff eine Weiteroxydation zu anderem nicht flüchtigem Oxyd erfolgt. In feiner Verteilung, z. B. beim Verdunsten des Lösungsmittels seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, entzündet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und muß daher unter Wasser aufbewahrt werden. Sein Dampf färbt eine Wasserstofflamme schön smaragdgrün. Das Leuchten des Phosphors infolge langsamer Autoxydation gab den Lichterscheinungen dieser Art allgemein den Namen Phosphoreszenz, während ein Nachleuchten ohne Oxydation Lumineszenz heißt, z. B. solches durch Bruch von Kristallen (Triboluminеszenz), oder durch Umlagerung einer Modifikation in eine andere, oder nach vorangegangener Bestrahlung (z. B. der Balmainschen Leuchtfarben) durch Tageslicht.

Die beständigere Modifikation ist der rote Phosphor, er kann daher nicht amorph sein, wie er früher bezeichnet wurde — er ist in der Tat auch kryptokristallin —, da er freiwillig aus dem kristallisierten entsteht. Die Umsetzung ist verknüpft mit einer Umwandlungswärme von 27 cal, und wird beschleunigt durch Sonnenlicht, ebenso durch Erhitzen, bei 350° erfolgt sie explosionsartig. Der rote Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Fetten, nicht leuchtend und nicht entzündlich, also recht beständig, auch nicht giftig und von höherer Dichte als farbloser Phosphor. Er dient in den schwedischen Zündhölzern als Zusatz zur Reibflächenmasse, die außerdem wesentlich, wie die Kopfmasse, aus Grauspießglanz, Sb_2S_3, und Chlorat oder Braunstein besteht. Erst oberhalb 610°, also weit über dem Schmelzpunkt, wird weißer Phosphor die beständigere Modifikation, so daß das Element monotrop ist wie Calciumkarbonat oder Kohlenstoff, d. h. die beiden Modifikationen nicht beliebig ineinander umwandelbar sind.

Ob der schwarze metallische Phosphor eine dritte Modifikation darstellt, wie es wahrscheinlich ist, bedarf noch der Untersuchung, da er bisher nicht frei von rotem Phosphor erhalten wurde.

Vom Arsen existieren ebenfalls mehrere Modifikationen, die unbeständigere gelbe, die durch Abschrecken des Dampfes in flüssiger Luft entsteht und ganz wie weißer Phosphor regulär kristallisiert, die niedrigere Dichte hat, sich in Schwefelkohlenstoff löst, den Strom nicht leitet, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und mit weißer Flamme sich leicht oxydiert. Freiwillig wandelt sie sich in die beständigere metallische Modifikation um, welche Umsetzung vom Sonnen-

licht beschleunigt wird. Wahrscheinlich existiert auch ein drittes amorphes Arsen. Das beständigere, doch aber leicht oxydierbare metallische Arsen findet sich kristallisiert in der Natur als spröder Scherbenkobalt oder Fliegenstein, der durch Oxydation mit Luft und Wasser das Fliegen tötende Oxyd Arsenik erzeugt. Es sublimiert leicht zu metallisch glänzendem Spiegel, d. h. der Siedepunkt, in welchem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sind, liegt unterhalb des Schmelzpunkts, der daher nur durch Erhöhung des Siedepunkts mittels Druck erreicht wird.

Neben dem beständigen ganz metallischen Antimon gibt es auch von diesem Element eine unbeständige gelbe Modifikation, die in flüssiger Luft durch Oxydation der Wasserstoffverbindungen entsteht und rasch sich in das beständige Metall wandelt.

In Dampfform zeigt sich das Phorphor- wie das Arsenmolekül vieratomig, während das vom Antimon kaum mehr als zweiatomig, das des Wismuts wie der meisten wahren Metalle aber einatomig sich erweist.

Wismut ist ein Metall von rötlich-weißer Farbe — Antimon ist mehr bläulich —, ist aber so wenig wie Antimon duktil und zeigt durch Härte, Sprödigkeit und rhomboedrische Kristallform seine Zugehörigkeit zu den Halbmetallen, die die Verwendung der ganzen Gruppe zu wichtigen Legierungen ermöglicht, wie auch kleine Mengen von Phosphor mit Zinn Phosphorbronzen großer Härte, von Arsen und Antimon Bleilegierungen (Schrot bzw. Hartblei) und Lagermetall liefern. Antimon ist auch der Hauptbestandteil der japanischen billigen Antimonbronze. Es schmilzt leicht bei 630°, Wismut dagegen auffallend niedrig, bei 286°, und ist dadurch besonders zur Bildung leichtschmelzender Legierungen für Druckplatten und Klischees geeignet, indem ihr Eutektikum durch Mannigfaltigkeit der den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze schon zum Schmelzen selbst unter heißem Wasser gebracht werden kann, bei 60° z. B., wenn das Gemisch aus vier Teilen Wismut, zwei Teilen Blei, je einem Teil Kadmium und Zinn besteht (Woodsche Legierung).

Wismutmetall entsteht wie das Antimon durch Rösten der natürlichen Sulfide, des Wismut- bzw. Antimonglanzes (Grauspießglanz), und nachfolgende Reduktion der entstandenen Oxyde, die auch als „Ocker", gelbe bis braune erdige Verbindungen, in der Natur vorkommen. Diese Oxyde entstehen als braungelbe Dämpfe beim Glühen der Metalle an der Luft. Das Wismutoxyd Bi_2O_3 ist nur schwach basisch, so daß selbst das Salz der starken Salpetersäure hydrolytisch sich spaltet und mit viel Wasser ein basisches Nitrat fallen läßt, das medizinisch bei Verdauungsstörungen und ferner für Schminke benutzt wird, schließlich infolge seiner geringen Löslichkeit im menschlichen Körper als strahlungsundurchlässige Substanz zu verwenden ist, um bei Durchleuchtungen mit Röntgenstrahlen die Verdauungskanäle anzuzeigen.

Phosphor wird gewonnen durch Reduktion eines Gemenges von Calciumphosphat mit Sand und Kohle bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, wobei Phosphor verdampft und in der Vorlage sich kondensiert:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = 6\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Phosphorverbindungen.

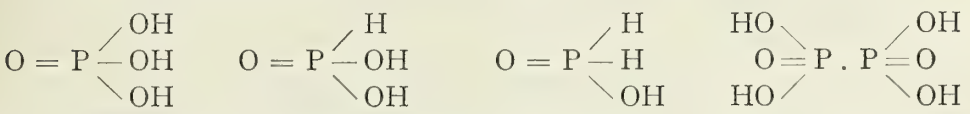
Durch Einwirkung der Halogene Chlor, Brom, Jod bilden die Elemente der 5. Gruppe Verbindungen mit 3 Atomen Halogen, bei Überschuß von Halogen mit 5 Atomen, und zwar unter lebhafter Feuererscheinung, also Phosphor z. B. PCl_3 bzw. PCl_5. Mit Wasser findet ein Austausch des Halogens dieser „Säurehaloide" statt und Bildung von Säure zugleich, so daß neben Salzsäure hier Phosphorigsäure bzw. Phosphorsäure entsteht. $PCl_3 + 3HOH = PO_3H_3 + 3HCl$; $PCl_5 + 4HOH = PO_4H_3 + 5HCl$. Wie bei der Verbrennung von Wismut, Antimon und Arsen, bildet auch Phosphor, wenigstens bei langsamer Autoxydation, das Sesquioxyd P_2O_3 dreiwertigen Phosphors. Phosphorpentoxyd P_2O_5, das Produkt der Phosphorverbrennung, ist das Oxyd fünfwertigen Phosphors und erzeugt als Säureanhydrid mit Wasser die Phosphorsäure: $P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4$. Unter starker Wärmeentwicklung — das Wasser zischt damit durch Dampfblasenbildung — entsteht aus dem weißen sehr hygroskopischen Oxyd diese Orthophosphorsäure, während mit wenig Wasser erst die sogen. Metasäure entsteht: $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$. Phosphorpentoxyd ist daher das beste Trockenmittel für feuchte Gase. Durch Erhitzen der ebenfalls noch stark Wasser anziehenden und sirupösen nicht flüchtigen Phosphorsäure entsteht bei etwa 200° unter Wasserabgabe die kristallisierte Pyrophosphorsäure, eine Polyphosphorsäure: $2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7$, die bei stärkerem Glühen unter Wasserverlust in Metaphosphorsäure HPO_3 übergeht. Jede dieser drei Säuren hat charakteristische Eigenschaften auch in wäßriger Lösung. Allmählich allerdings lagern sich die weniger beständigen, die Pyro- und Metasäure, durch Wasseraufnahme in die beständige Orthophosphorsäure um.

Diese Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreibasische schwache Säure. Nur ihr erstes Wasserstoffatom ist stark ionisiert, durch dessen Vertretung die wasserlöslichen primären Phosphate entstehen, während das zweite Atom so wenig dissoziiert ist, daß das sekundäre Natriumsalz Na_2HPO_4 schon hydrolytisch gespalten ist und dadurch alkalisch reagiert. Andere sekundäre Salze als die Alkalisalze sind wasserunlöslich. Die tertiären Phosphate der Alkalien reagieren schon stark alkalisch, die von anderen Metallen sind ebenfalls unlöslich. Aus den sekundären Salzen bilden sich beim Glühen unter Wasserverlust die Pyrophosphate, was ihren Namen veranlaßte; aus den primären entstehen dabei die Metaphosphate: $2\,Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7$; $NaH_2PO_4 = H_2O + NaPO_3$. Das Natriummetaphosphat schmilzt in der Hitze zu durchsichtigem Glas, das viele Schwermetalloxyde zu Orthophosphaten von charakteristischer Farbe, meist ähnlich der Farbe des entsprechenden Borax- oder Silikatglases, aufzunehmen vermag und daher zu ihrem analytischen Nachweis dient in der „Phosphorsalzperle".

In der Phosphorigsäure PO_3H_3, die aus Phosphortrichlorid und Wasser kristallisiert zu gewinnen ist, sind nur 2 Wasserstoffatome durch Metall vertretbar, sie ist also nur zweibasisch und schwach dissoziiert, von starker Reduktionswirkung, so daß alle edleren Metalle aus ihren Salzen gefällt werden: $HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,HCl + Hg$. Nur einbasisch ist trotz

ihrer 3 Wasserstoffatome die noch stärker reduzierende Unterphosphorigsäure H_3PO_2, die bei der Einwirkung von Phosphor auf Natronlauge sich neben Phosphorwasserstoff bildet: $4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaPO_2H_2 + PH_3$. Schließlich erscheint als gemischte Säure der Phosphorsäure und Phosphorigsäure die vierbasische Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$, die neben jenen beiden bei der Phosphorautoxydation in wäßriger Lösung sich bildet und beim Erhitzen in die beiden Säuren zerfällt, während ihre Salze isolierbar und bekannt sind.

Die Konstitution der Säuren stellt man sich so vor:



Phosphorsäure; Phosphorigsäure; Unterphosphorigsäure; Unterphosphorsäure.

Doch ist solche Atomanordnung nur der Ausdruck der Haupteigenschaften von Verbindungen unter bestimmten Voraussetzungen, die im allgemeinen unter anderen Gleichgewichtsbedingungen, Druck, Temperatur, Konzentration und Variierung des Lösungsmittels, sich ändern und daher nicht eindeutig sein können, wie auch beispielsweise die Bindung der Atome im Molekül durch dessen Spaltung bei höherer Temperatur sich ändern muß, z. B. bei Hg_2Cl_2, Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6 und vielen anderen.

Von größter Bedeutung ist die Orthophosphorsäure durch ihre Salze, die infolge der geringen Flüchtigkeit ersterer leicht aus Salzen flüchtigerer Säuren zu gewinnen sind. In der Natur findet sich Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ als Apatit, auch in den gebrannten Knochen, die wesentlich daraus neben etwas Calciumcarbonat bestehen. Der dichte und erdige Phosphorit von Florida ist das Hauptausgangsmaterial für Superphosphat, der Trivialname des sehr wichtigen Düngemittels, das aus diesem unlöslichen tertiären phosphorsauren Kalk und Schwefelsäure entsteht und primäres lösliches Phosphat neben Gips enthält: $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$. Meist in dieser Form oder als Guano und Fäkalien wird den Pflanzen und indirekt dadurch den Tieren der notwendige Phosphor geboten, der außer in den Knochen noch im Protoplasma und Samen, im Blut, im Gehirn und der Nervensubstanz, entweder als Salz oder als organisches Derivat der Phosphorsäure enthalten ist.

Arsen- und Antimonverbindungen.

Beim Arsen und Antimon sind die Oxyde und Salze des dreiwertigen Elements bedeutsamer als die des fünfwertigen. Wie die Phosphorsäure auch durch Oxydation des Phosphors oder der niedrigeren Oxyde mit Salpetersäure, so entsteht Arsensäure und Antimonsäure ganz analog. Ihre Salze, Arsenate und Stibiate, sind isomorph mit den Phosphaten. Das Dinatriumpyrostibiat $Na_2H_2Sb_2O_7$ ist unlöslich, was zum Nachweis des Natriums neben Kalium dient. Das Arsentrioxyd, Arsenik oder Giftmehl, entsteht beim Abrösten arsenhaltiger Erze, wie des Kupfernickels NiAs und des Glanzkobalts CoAsS, als weißes glänzendes Kristallmehl in den „Giftfängen" und wird durch Sublimation gereinigt. Eine zweite unbeständige amorphe Modifikation bildet sich

durch Erhitzen der kristallisierten unter Druck oder durch rasches Überhitzen, worauf die Masse amorph glasig durchsichtig (Weißglas) als primäre feste Stufe erstarrt, die freiwillig sich danach in die beständige kristallisierte umlagert. Weil sie leichter wasserlöslich ist als die kristallisierte, so ist Wasser als Katalysator der Umwandlung dienlich. Da die Dichte hierbei wächst, so wird durch Luftzwischenräume das Glas undurchsichtig weiß, von porzellanartigem Aussehen. Arsenik ist das wohlfeile Ausgangsprodukt für alle Arsenverbindungen, reduziert stark und ist sehr giftig. Als Oxyd einer schwachen Säure löst es sich in Alkalien leicht zu Salzen, Arseniten, auf, die durch Hydrolyse alkalisch reagieren und medizinisch Verwendung finden. Das Salz des Kupfers, Scheeles Grün, hat in Form des Doppelsalzes mit Kupferacetat den Namen Schweinfurter Grün, eine sehr giftige Farbe, aber von brillantem leuchtenden Ton. Im reduzierenden Farbätzverfahren der Stoffbedruckung findet Arsentrioxyd nur noch selten Anwendung, dagegen in der Glasindustrie zur Reduktion von unliebsam färbendem Eisenoxyd, schließlich noch als Gift gegen Ungeziefer.

Da das Oxyd zugleich schwachbasisch ist, so löst sich Arsenik auch in Säuren, ohne aber beständige lösliche Salze damit zu geben. Seine Schwefelverbindungen, die schön gelben Sulfide, sind unlöslich, ebenso die orangefarbenen des Antimons, die man als Goldschwefel zur Rotfärbung des Kautschuks benutzt. Auch das Antimonoxyd ist nur eine schwache Säure. Nur durch Komplexbildung mit anderen Stoffen oft organischer Natur wird sie beständig, z. B. in der Antimonyl-Weinsäure, deren Kaliumsalz der Brechweinstein ist. Dieses Salz dient wie andere, die beim Erhitzen durch Hydrolyse das Antimonoxyd bilden, als Beize in der Baumwollfärberei. Das Oxyd selbst, Sb_2O_3, existiert in zwei kristallisierten weißen und einer amorphen braunen Modifikation, dem Ocker, und ist sehr ähnlich dem Arsenik. Ein weiteres Oxyd von der Form des homologen Stickdioxyds NO_2 ist das zwischen dem Sesquioxyd des Antimons und seinem Pentoxyd stehende Dioxyd SbO_2, das aus beiden unter Sauerstoffverlust bzw. -aufnahme sich bildet und glühbeständig ist, daher die Form der quantitativen Antimonbestimmung darstellt.

Als Metalloide bilden die Elemente dieser Gruppe flüchtige Wasserstoffverbindungen wie der Stickstoff das Ammoniak, nur das metallische Wismut nicht; auch ist der Antimonwasserstoff SbH_3 nicht sehr beständig. Analog dem Arsenwasserstoff AsH_3 entsteht er aus den meisten Antimonverbindungen durch Reduktion mit Zink oder Eisen bei Gegenwart von wasserstoffentwickelnder Säure, und wie Arsenwasserstoff, nur noch leichter, zerfällt er durch schwaches Glühen in Wasserstoff und Metall, das sich als blanker Antimon- bzw. Arsenspiegel im Glasrohr hinter der geglühen Stelle absetzt. Diese Probe (Marsh) dient zum Nachweis von Arsen- oder Antimonvergiftungen in der gerichtlichen (forensischen) Analyse, um das Gift in Substanz, eben als Metallspiegel, dem Richter zeigen zu können. Der Arsenwasserstoff ist außerordentlich giftig und brennt mit weißglänzender Flamme, Antimonwasserstoff bläulich, unter Bildung von Arsenik bzw. Antimonoxyd. Im Arsenwasserstoff

ist der Wasserstoff wie in einer sehr schwachen Säure durch Metall, z. B. Silber, vertretbar zu unlöslichen Verbindungen, den Arseniden, und auch im Phosphorwasserstoff, wie ja auch im Ammoniak, ist diese Vertretung durch Metall zu bewirken, z. B. im Natriumamid NH_2Na und den Nitriden. Wie die Nitride oft direkt aus Metall und Stickstoff, so entstehen Phosphide und Arsenide aus den Komponenten, die dann mit Säure, manche Phosphide bereits mit Wasser, die Wasserstoffverbindung, den Phosphorwasserstoff, entwickeln: $Ca_3P_2 + 3H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$. Das Gas riecht ganz besonders unangenehm und ist sehr giftig, es brennt mit grüner Flamme. Aber die Eigenschaft des Ammoniaks, mit Wasser eine Base, mit Säuren Salze des Ammoniums zu geben, ist im Phosphorwasserstoff nur gering noch vorhanden. Phosphoniumjodid PH_4J entsteht kristallisiert aus Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, die analoge Verbindung mit Salzsäure ist schon leicht zersetzlich.

Ein flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4, von analoger Zusammensetzung wie Hydrazin N_2H_4, entsteht neben dem gasförmigen Phosphorwasserstoff bei obiger Reaktion: $P_2Ca_3 + 6H_2O = P_2H_4 + H_2 + 3Ca(OH)_2$. Er reduziert noch stärker als Hydrazin, so daß er sich an der Luft von selbst entzündet. Noch ein fester gelber Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ ohne Geruch entsteht als dritte Substanz neben den beiden anderen:

$$15\ P_2H_4 = 18\ PH_3 + P_{12}H_6.$$

Die sechste Gruppe des periodischen Systems umfaßt neben dem Sauerstoff die Elementgruppe des Schwefels, zu der das Selen und Tellur gehören, und als Untergruppe die des Chroms, zu welcher noch das Molybdän, Wolfram und Uran zählen. Während die Elemente der Haupt- und ebenso die der Nebengruppe unter sich die Ähnlichkeit und Abstufung ihrer Eigenschaften zeigen, die ihre Zusammengehörigkeit erwarten läßt, äußert sich die zwischen den beiden Gruppen kaum anders als in der gleichen Valenz und damit der analogen chemischen Zusammensetzung der gleichen Verbindungsform. Demgemäß sind auch die analogen Salze der Schwefelsäure und Selensäure isomorph mit denen der Chromsäure, Molybdänsäure usw. Der Schwefel ist zwei-, vier- und sechswertig in den Verbindungen, z. B. $S^{II}H_2$, $S^{IV}O_2$ und $S^{VI}O_3$, dem Schwefelwasserstoff und den Schwefeloxyden oder Anhydriden der Schwefligsäure H_2SO_3 und der Schwefelsäure H_2SO_4. Er ist vielleicht aber auch dreiwertig im blauen Schwefelsesquioxyd S_2O_3, das aus Schwefeltrioxyd SO_3 und Schwefel sich bildet, während das Chrom wesentlich nur drei- und sechswertig ist, und die Verbindungen zwei- und vierwertigen Metalls in den Hintergrund treten.

Schwefel.

Der Schwefel findet sich in der Natur als Mineral, besonders in Sizilien, auch in Louisiana, Persien, am Roten Meer u. a. und ist infolge seiner niedrigen Schmelztemperatur 119° leicht ausschmelzbar, in konische Stangen wird das bekannte Handelsprodukt gegossen. Als chemische Verbindung findet sich Schwefel in den sulfidischen Erzen, den natürlichen Schwefelverbindungen der

Schwermetalle. Als Kiese bezeichnet man die hellen messing- oder tombakfarbigen spröden und harten Sulfide, z. B. Schwefel- oder Eisenkies oder Pyrit FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$; als Glanze die dunkelfarbenen weichen und zähen Verbindungen, wie den Bleiglanz PbS, Antimonglanz Sb_2S_3; als Blenden die hellfarbigen durchsichtigen oder helldurchscheinenden weichen aber spröden Sulfide wie Zinkblende ZnS; als Giltigerze die silberhaltigen dunklen weichen und spröden Sulfarsen- bzw. Sulfantimonverbindungen. Der Schwefel dieser Sulfide wird durch Rösten mit Luft in Schwefeldioxyd SO_2 übergeführt, das zur Fabrikation von Schwefeltrioxyd im Kontaktprozeß, von Schwefelsäure im Bleikammerverfahren oder nach dem Hargreavesprozeß zur Gewinnung von Natriumsulfat aus feuchtem Kochsalz und Luft dient:

$$2\,NaCl + H_2O + SO_2 + O = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Die Sulfate des Calciums (Gips und Anhydrit), des Baryums (Schwerspat), Strontiums und Bleis, sowie des Kaliums und Magnesiums in den Abraumsalzen bilden weitere natürliche Vorkommen des Schwefels.

Das Selen kommt nur in Spuren in den Sulfiden vor, wie denn allgemein ähnliches chemisches Verhalten gemeinsames Vorkommen bedingt, ein Grund mehr zur Annahme eines genetischen Zusammenhangs der Elemente, wie ihn die Ausdehnung der modernen Atomzerfallstheorie radioaktiver Stoffe auf die übrigen Elemente nahelegt. Selen wird aus dem Bleikammerschlamm oder dem Flugstaub der Röstgase gewonnen, besonders nach dem Rösten von Zinkblende, in der es auch entdeckt wurde (Berzelius 1817). Das Tellur findet sich noch seltener, meist mit Gold zusammen, es hat schon ganz Metallcharakter. Auch Selen leitet bereits den Strom metallisch und zeigt dabei die merkwürdige Eigenschaft, seine Leitfähigkeit durch Belichtung zu vergrößern, eine Eigenschaft, die man seit langem zur Fernübertragung von Bildern und ähnlichem zu verwenden sich müht, erfolgreich erst in neuer Zeit nach Überwindung der großen Trägheit dieser Änderung.

Allotropie des Schwefels.

Die Elemente der Gruppe des Schwefels sind polymorph, d. h. in mehreren allotropen Modifikationen existenzfähig Der Schwefel ist enantiotrop, weil die verschiedenen Formen ineinander überführbar sind, der rhombische in monoklinen Schwefel und umgekehrt, da ihre Umwandlungstemperatur 95° unterhalb des Schmelzpunktes beider liegt. Oberhalb 95° ist nur monokliner, nadliger beständig, der daher aus dem schmelzenden Schwefel zuerst entsteht und bernsteingelb sowie elastisch ist, unterhalb 95° ist nur rhombischer beständig, in welchen der monokline sich daher stets umwandelt, oft unter Erhaltung der äußeren Form (Pseudomorphose). In der Natur findet sich daher allein rhombischer Schwefel. Er ist zitronengelb, spröde und zeigt auch sonst, wie stets allotrope Substanzen, andere physikalische Eigenschaften, Farbe, Dichte, Löslichkeit und Härte. Erhitzt man Schwefel so schnell, daß er sich oberhalb 95° nicht rasch genug in die monokline Substanz umwandeln kann, also eine Überschreitung des Umwandlungspunktes stattfindet, so schmilzt er nicht wie monokliner bei 119°, sondern bereits bei 115°, dem Schmelzpunkt des rhombischen Stoffs. Als dritte Modifikation zählt der

amorphe Schwefel, der, wie stets amorphe Substanzen, als unbeständigste Form nach der Stufenregel sich zuerst bildet, z. B. beim Abschrecken der Schmelze in kaltem Wasser, und gummiartig zähflüssig ist. Die Bildung einer chemischen oder einer Kolloidverbindung des Schwefels mit Kautschuk bei 160° unter Druck (Vulkanisation) vermag die Kristallisation und damit das Hartwerden des Kautschuks hintanzuhalten. Allmählich verwandelt sich Schwefel aber auch hier in die kristallisierte, weil beständigere Modifikation und macht dann den Kautschuk hart. Schwefelblume wird bei rascher Abkühlung von Schwefeldampf in den Kondensationskammern, Schwefelmilch aus der Lösung von Polysulfiden durch Säuren erhalten. Beides ist aber nur rhombischer Schwefel in verschieden feiner Verteilung.

In Dampfform gehen die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen verloren; ihr Siedepunkt ist identisch 444°. Die Dichte des Dampfes entspricht aber einem größern Molekularkomplex, der sich allmählich von 8 Atomen bei 500° auf 2 bei 860° vermindert und dann konstant bleibt.

Schwefel ist als Metalloid ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Der rhombische und monokline Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff und Ölen auf. Analog wie mit Sauerstoff vereinigen sich fast alle Elemente mit Schwefel, die basischen noch lebhafter mit Schwefel als mit Sauerstoff, indem Sulfide, Salze der Schwefelwasserstoffsäure, entstehen. Unter Feuererscheinung bildet sich aus den Komponenten beim Erwärmen Schwefeleisen FeS, aber auch Schwefelkupfer und Schwefelsilber. Bei gleicher Wertigkeit ist die chemische Zusammensetzung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen naturgemäß analog. Wie den Oxyden die Sulfide, so entsprechen den Oxydulen die Sulfüre, den Polyoxyden die Polysulfide. Entgegen den Oxyden sind die Sulfide vielfach farbig und daher auch als Malerfarben in Gebrauch; so ist das Quecksilbersulfid rot (Zinnober), das auch in einer schwarzen Modifikation existiert, das Sulfid des Arsens hochgelb (Auripigment oder Gelbglas) und auch rot (Realgar oder Rotglas), das Sulfid des Antimons orange (Goldschwefel) und grauschwarz (als natürlicher Grauspießglanz), des Cadmiums kanariengelb (Brillantgelb), des Mangans fleischfarben oder auch grüngelb, des vierwertigen Zinns goldfarben (Musivgold), vom zweiwertigen gelbbraun, des Zinks weiß, die Sulfide vom Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Wismut sind braun bis schwarz. Ebenso braunschwarz sieht das Sulfid des Bleis aus, und durch seine Entstehung dunkeln Ölgemälde, deren weiße und gelbe Farben oft Bleiverbindungen sind, unter dem Einfluß der kleinen Schwefelwasserstoffmengen in Wohnräumen leicht nach. Durch Oxydation mit Hydroperoxyd aber entsteht aus dem braunen Schwefelblei weißes Sulfat, was zum Regenerieren der Gemälde benutzt wird. Im Sauerstoff verbrennt Schwefel mit charakteristisch bläulicher Flamme zum stechend riechenden Schwefeldioxyd; seine Verwendung infolge dieser leichten Entzündbarkeit für Schwefelhölzer hat seit Einführung der schwedischen Zündhölzer fast ganz aufgehört. Für Schwarzpulver, Feuerwerk dient er nach wie vor. Die desinfizierende Wirkung durch Bildung geringer Mengen Säure an der Luft bedingt seine Verwendung zum Bestreuen der Weinreben gegen Pflanzenkrankheiten.

Verbindungen des Schwefels.

Seine Verbindung mit Wasserstoff ist ein giftiges Gas, der Schwefelwasserstoff H_2S, der aus dem Schwefel des Eiweiß durch Fäulnis entstehend, den Geruch faulender Eier veranlaßt, auch die nicht seltenen Vergiftungen durch Kloakengase verursacht. Da er eine schwache Säure ist, so sind seine löslichen Salze, die Sulfide, in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten, so daß er in natürlichen Wässern, den Schwefelquellen, gasförmig gelöst enthalten ist.

Sein Kaliumsalz K_2S wird unter dem Namen Schwefelleber (der Hepar der Alchemisten) zu Schwefelbädern benutzt, das Calciumsalz CaS dient, ebenso wie Calciumthiosulfat, als Bologneser oder Balmainsche Leuchtfarbe, da es dank geringer Verunreinigungen durch Mangansulfid, Zinksulfid oder Schwefelwismut, durch Radium u. a. nach starker Belichtung wundervoll nachleuchtet, lumineszieret. Die meisten Sulfide werden als Salze einer schwachen flüchtigen Säure durch starke, in Lösung beständige Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, und hierauf beruht die Darstellung des Gases z. B. aus Schwefeleisen: $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$. Die größere oder geringere Löslichkeit der Sulfide, die oft charakteristische Farben aufweisen, in starken und schwachen Säuren bedingt die allgemeine Verwendung des Schwefelwasserstoffs als Gruppenreagenz zur Erkennung und Bestimmung der Schwermetalle in der analytischen Chemie. Die Fahlerze sind komplizierte unlösliche Arsen- und Antimonsulfosalze des Silbers und anderer Metalle.

Analog dem Hydroperoxyd H_2O_2 gibt es auch ein Hydropersulfid H_2S_2, eine gelbe ölige Flüssigkeit.

Säuren des Schwefels.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind das Dioxyd und Trioxyd von größter Bedeutung, die Anhydride der Schwefligsäure bzw. Schwefelsäure, deren Salze die Sulfite und Sulfate sind. Aus der Schwefligsäure, H_2SO_3, entsteht durch weitere Reduktion mit Zink die Hydroschwefligsäure $H_2S_2O_4$, deren Natriumsalz $Na_2S_2O_4$ auch direkt aus Natrium und Schwefeldioxyd entsteht und als sehr starkes Reduktionsmittel in der Färberei mit Indigo und anderen Küpenfarbstoffen zur Herstellung der farblosen „Küpe" dient. Mit diesem reduzierten löslichen Indigo wird das Gewebe getränkt und der Oxydation durch Luft ausgesetzt, wobei sich der blaue unlösliche Farbstoff durch Oxydation in der Faser zurückbildet. Der Name Hydrosulfit kommt eigentlich dem primären Natriumsulfit $NaHSO_3$ zu, hat sich aber für sein Reduktionsprodukt bereits vollkommen eingebürgert.

Schwefeldioxyd befindet sich als vegetationsschädliches Gas in den Rauchgasen der Kohlen und des Koks, reizt stark zum Husten, ist leicht zu verflüssigen, durch atmosphärischen Druck schon bei -8^0, und dient zweckmäßig dank seiner Verdampfungswärme als Medium des Wärmetransports in der Kältemaschine. Mit Wasser bildet es eine schwache Säure, aus deren Salzen, den Sulfiten, es durch stärkere beständigere Säuren ausgetrieben wird. Es reduziert, wenn auch weniger heftig als die Hydroschwefligsäure, Pflanzenfarbstoffe, z. B. im Stroh, und dient in der Bier- und Weinbereitung und -lagerung durch Fässerschwefeln als Antiseptikum gegen Schimmelpilze. Seine

Bildung beim Rösten der Metallsulfide, z. B. der Zinkblende oder des Pyrits: $ZnS + 3O = SO_2 + ZnO$; $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$, dient als Ausgangsverfahren zur Darstellung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd, d. i. Schwefelsäureanhydrid. Die Oxydation von Schwefeldioxyd zum -trioxyd vollzieht sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht und bedarf zur Beschleunigung eines Katalysators, wozu man Platin oder Eisenoxyd mit gleichzeitiger Temperaturerhöhung verwendet, wenn man nicht wie im Bleikammerprozeß bei gewöhnlicher Temperatur unter Benutzung von Stickoxyd als Katalysator die freiwerdende Energie bei der Hydratisierung des Oxydationsprodukts zu Schwefelsäure zugleich ausnutzen kann. Nur ultraviolette Strahlen und dunkle elektrische Entladung wirken ebenfalls beschleunigend auf die Vereinigung der Röstgase auch schon bei niedriger Temperatur, ohne daß dies aber bisher technisch benutzt worden wäre.

Schwefelsäure.

Kontaktprozeß: Das Gleichgewicht der Reaktion $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$ ergibt unterhalb 450° praktisch quantitative Ausbeute an Schwefeltrioxyd, die sich nur dadurch bei 450° ein wenig vermindert, daß in den Röstgasen nicht reiner Sauerstoff, sondern neben viel Stickstoff nur 10% Sauerstoff und nur 7% Schwefeldioxyd, diese also in geringerer Konzentration sich befinden. Platin, das als feinverteilter Schwamm — 10% — auf Asbest Verwendung findet, hat vor Eisenoxyd den Vorzug, schon oberhalb 450° das Gleichgewicht herbeizuführen, hat aber den Nachteil höheren Preises und großer Empfindlichkeit gegen Spuren Verunreinigung durch Arsen, das als glasiger Arsenik die Oberfläche des Katalysators verglast. Eisenoxyd ist dagegen unempfindlich, es bildet eine Verbindung damit und ist überdies sehr billig. Es hat aber den Nachteil, erst oberhalb 600° zu wirken, weil dort erst die Bildung von Ferrisulfat durch dessen völlige Dissoziation bei dieser Temperatur unmöglich und damit Katalyse durch das Oxyd möglich wird. Bei dieser höheren Temperatur wird aber das Gleichgewicht für die Ausbeute an Schwefeltrioxyd ungünstiger, so daß am besten durch seine Kombination mit nachfolgendem Platinkontakt (in geringerer Menge bei 450°) der unverbundene Betrag an Schwefeldioxyd vollständig oxydiert wird.

Das Schwefeltrioxyd ist flüssig, ölig, seine Lösung in konz. Schwefelsäure heißt daher seit Jahrhunderten *Oleum*. Es siedet schon bei 46° und raucht sehr stark an feuchter Luft durch Bildung von Tröpfchen flüssiger Schwefelsäure H_2SO_4. Die Vereinigung mit Wasser, die Hydratation, geht sehr energisch vor sich unter Zischen, d. i. einer abwechselnden Dampfbildung und -kondensation mit starker Erhitzung. Die erzeugte Schwefelsäure entwickelt weitere Wärme beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung wasserreicherer Hydrate. Durch diese Wasserbindung tritt bei Einwirkung auf viele organische Substanzen, welche Sauerstoff und Wasserstoff neben Kohlenstoff enthalten, wie Holz und Zucker, Verkohlung ein. Auf den gleichen Vorgang der Wasserbindung gründet sich auch die große technische Verwendung der Schwefelsäure bei vielen Reaktionen der organischen Chemie, die unter Wasserbildung verlaufen, z. B. bei der Darstellung von Sprengstoffen — Nitroglycerin, Schießbaumwolle,

Pikrinsäure, Trinitrotoluol — die gleichbleibend hohe Konzentration der einwirkenden Salpetersäure verlangt. Auf diese Hygroskopizität gründet sich auch die allgemeine Verwendung der konz. Schwefelsäure als Trockenmittel in Exsikkatoren.

Durch eine Spur Wasser als Katalysator polymerisiert sich Schwefeltrioxyd unterhalb 27° zu unschmelzbaren seideglänzenden Nadeln von doppelter Molekülgröße $(SO_3)_2$.

Der Bleikammerprozeß zur Darstellung von Schwefelsäure verläuft in Kammern, die von Bleiplatten gebildet werden; durch die Bildung unlöslichen Bleisulfats an der Oberfläche wird Blei vor weiterem Angriff geschützt. Mit Hilfe von Wasserdampf und Salpetersäure tritt Oxydation des Schwefeldioxyds ein unter Erzeugung mehrerer unbeständiger, leicht entstehender und leicht zersetzlicher Zwischenprodukte, wobei stets wieder Stickoxyd zurückgebildet wird, das sich sofort zu Stickdioxyd durch Luftsauerstoff oxydiert und als Katalysator seinen Sauerstoff weiter auf Schwefeldioxyd überträgt. Die summarischen Hauptphasen der Reaktion in Gleichungen sind folgende:

$SO_2 + H_2O + HNO_3 = H_2SO_4 + HNO_2$; $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$;
$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$; $NO + O = NO_2$.

Am Ende der Kammern befindet sich der „Gay Lussac-Turm", welcher die Stickoxyde durch herabrieselnde Schwefelsäure von 70 bis 80% H_2SO_4 absorbiert unter Bildung von Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure $SO_3H \cdot NO_2$; sie fließt dann wieder im „Gloverturm" herunter, der vor den Bleikammern liegt, und zwar gemischt mit Kammersäure von 60—65%. Sie kühlt die entgegenströmenden heißen Röstgase dabei ab und konzentriert sich unter Abgabe von Stickoxyd, Stickdioxyd und Wasserdampf, welche in die Kammer ziehen, zu stärkerer Säure bis zu 80%, von der ein Teil dann wieder den „Gay Lussac" speist. Die Nitrosylschwefelsäure entsteht auch kristallisiert (Bleikammerkristalle) in den Kammern bei Mangel an Wasser, durch das sie ähnlich wie im Gloverturm zersetzt wird. In anderen besonderen Türmen mit heißen Flammengasen erfolgt dann weitere Konzentration bis zu 98% Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8413, die als konz. Schwefelsäure gehandelt wird, und deren Gehalt mit der Dichte wächst, sich also aus dem spez. Gewicht ergibt. Reine Schwefelsäure, sog. Monohydrat H_2SO_4, ist nur durch Zusatz von Schwefeltrioxyd oder durch Ausfrieren und Zentrifugieren zu erhalten, da die Kurve der Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration wie bei Salpetersäure ein Maximum hat, die 100prozentige Säure also niedriger siedet als 98prozentige. Ähnlich ist es auch mit der Kurve der Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration, so daß Säure von 94,5% die gleiche Dichte wie 100prozentige hat.

Schwefelsäure ist eine zweibasische starke Säure, die hierdurch und durch ihre Beständigkeit infolge hohen Siedepunkts (338°) die meisten Säuren aus ihren Salzen verdrängt — nicht aber z. B. die noch beständigeren Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure —, so daß Sulfate leicht zu gewinnen sind. Durch unedle Metalle wird aus der Schwefelsäure der Wasserstoff entwickelt

und dabei weitgehende Reduktion derselben bewirkt, die bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff H_2S gehen kann. Edlere Metalle müssen durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd erst oxydiert werden, um Salzbildung einzugehen. Trotzdem wird das unedle Eisen nicht angegriffen von konz. Schwefelsäure und zwar mangels genügender Ionisation, die in Übereinstimmung mit ihrer minimalen Leitfähigkeit steht.

Schwefelsäure ist der für die chemische Industrie notwendigste Stoff, da sie zur Gewinnung von Salpetersäure und Salzsäure aus ihren Salzen, zur Darstellung von Sulfat und Leblanc-Soda, von Superphosphat und Alaun, von Sprengstoffen, Indigo, Alizarin und anderen Farben, auch für Stärkezucker direkt und damit indirekt fast in der ganzen chemischen Industrie benötigt wird. Auch die Füllung der Akkumulatoren verbraucht große Mengen der Säure. Deutschland stellt etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen Tonnen Schwefelsäure jährlich her. Rauchende Schwefelsäure, die in früheren Jahrhunderten als Nordhäuser Schwefelsäure durch Destillation von Eisensulfat aus verwittertem Pyrit gewonnen wurde, wird jetzt durch Zusatz von Schwefeltrioxyd erhalten. Man nimmt in ihr die Polysäure $H_2S_2O_7$ an, deren Salze als Pyrosulfate bezeichnet werden, weil sie aus primären Sulfaten durch Glühen entstehen: $2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.

Durch elektrolytische Oxydation von kalter 50prozentiger Schwefelsäure entsteht anodisch eine Peroxydsäure, die Überschwefelsäure: $2SO_4H' + 2\oplus = S_2O_8H_2 = HO\,.\,O_2S\,.\,O\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH$. Das Kalium- und Ammoniumsalz $(NH_4)_2S_2O_8$ sind schwer löslich und daher leicht zu gewinnen. Entsprechend ihrer Darstellung haben sie stärker oxydierende Wirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Die dem Peroxyd der Persulfate entsprechende Persäure, welche also den Hydroperoxydrest enthält, die Carosche Säure oder Sulfomonopersäure $HO\,.\,O_2S\,.\,OOH$, entsteht aus der Überschwefelsäure durch Wasseraufnahme infolge Hydrolyse, die, wie die Wasseraufnahme z. B. bei der Zuckerinvertierung, durch Schwefelsäure katalytisch beschleunigt wird. Sie wird in der Technik als gutes Oxydationsmittel benutzt und entsteht auch aus konz. Hydroperoxyd und Schwefelsäure direkt durch doppelten Umsatz: $HO\,.\,O_2S\,.\,OH + H\,.\,OOH = HO\,.\,O_2S\,.\,OOH + H_2O$. Durch Aufnahme von Schwefel entsteht aus Schwefeltrioxyd das blaue kristallisierte Schwefelsesquioxyd S_2O_3. Analog entstehen aus Salzen der Schwefligsäure und aus Schwefel Salze der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, die frei sehr unbeständig ist, deren Natriumsalz aber, $Na_2S_2O_3$, bei der Bleiche als Absorptionsmittel von Chlor, als „Antichlor", und als Fixiernatron in der Photographie zum Lösen von Bromsilber zu Natriumsilberthiosulfat verwendet wird.

Von anderen Verbindungen des Schwefels sind die Abkömmlinge des Stickstoffs besonders zahlreich. So sind Sulfonsäuren des Ammoniaks und des Hydroxylamins bekannt:

$NH_2(SO_3H)$;	$NH(SO_3H)_2$;	$N(SO_3H)_3$;	$SO_2(NH_2)_2$;	$HON:(SO_3H)_2$
Amido-	Imido-	Nitrilosulfonsäure;	Sulfamid;	Hydroxylamin-disulfonsäure.

Während sich mit rotem Phosphor der Schwefel direkt und unter Feuererscheinung vereinigt zu Phosphorpentasulfid P_2S_5 und dem für Zündhölzer statt Phosphor neuerdings gebrauchten Sulfid P_4S_3, entsteht Schwefelstickstoff, N_4S_4, als endothermer Explosivstoff nicht direkt aus den Komponenten, sondern aus gechlortem Chlorschwefel S_2Cl_2 durch Ammoniak. Es bildet orangefarbige derbe Kristalle, die beim Entzünden nur schwach verpuffen, durch Schlag oder Initialzündung mit Knallquecksilber aber außerordentlich kräftig explodieren.

Chrom und ähnliche Elemente.

Die Chromgruppe ist in der Valenz der ihr zugehörigen Elemente sehr variabel. Das Chrom selbst, wie erwähnt, ist wesentlich drei- und sechswertig, Molybdän und Wolfram (Scheele) sechswertig, Uran (Klaproth) vier- und sechswertig, daneben ist Chrom aber auch charakteristisch zweiwertig und auch vierwertig. Auch Wolfram ist vierwertig, aber auch fünfwertig, Molybdän gar zwei-, drei-, vier- und fünfwertig neben der charakteristischen Sechswertigkeit, und je nach der Wertigkeit äußert sich Ähnlichkeit und Isomorphie der Elemente untereinander.

Die Basizität der analogen Oxyde steigt auch hier mit dem Atomgewicht der Elemente gleicher Gruppe, so daß die Oxyde am negativsten, d. h. am deutlichsten sauer, beim Chrom sind und die höheren Oxyde dort auch am wenigsten beständig, der Sauerstoff also am oxydationsfähigsten in dem Chromtrioxyd (CrO_3) ist. Dagegen geben die entsprechenden Oxyde des Molybdäns, Wolframs und Urans — MoO_3, WO_3, UO_3 — zwar noch Salze mit Alkalien — das Natriumdiuranat $Na_2Ur_2O_7$ wird als Farbe, Urangelb, u. a. in Gläsern zur Erzeugung prächtig gelbgrüner Fluoreszenz benutzt —, es sind aber keine Oxydationsmittel mehr. Urantrioxyd bildet sogar die beständigsten Salze des Urans gar nicht mit Basen, sondern mit Säuren. Es sind die basischen oder Uranylverbindungen mit dem zweiwertigen Oxydrest oder Radikal UO_2, z. B. das Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$, wie alle Uranylverbindungen von schön gelbgrüner Fluoreszenz, das Ausgangsmaterial für die übrigen Uranverbindungen. Doch auch Molybdän- und Wolframsäure sind nur durch Komplexbildung beständig, sei es als Polysäure, ähnlich der Kieselsäure und Borsäure, sei es durch Komplex mit anderen Säuren. So entstehen komplexe Bor- und Kieselwolframsäuren, die schön gelbe Phosphormolybdänsäure, deren kristallisiertes Ammoniumsalz unlöslich ist und zur Bestimmung der Phosphorsäure dient: $(NH_4)_3(PO_4 . 12MoO_3)$.

Das Oxyd dreiwertigen Chroms ist dagegen schwach basischer Natur, so daß es mit Säuren die Chromisalze gibt, die isomorph mit Aluminium- und Ferrisalzen sind, wie der Chromalaun $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$. Die Salze schwächerer Säuren sind freilich hydrolytisch gespalten und finden daher als Baumwollbeizen zur Bildung von Chromlacken — Adsorptionsverbindungen des Chromoxyds mit Farbstoffen — Verwendung, z. B. das Acetat und Fluorid. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sind zu schwache Säuren, um überhaupt Salze mit dem Chromiion zu bilden. Wie das Aluminiumoxydhydrat, so bildet auch das Chromoxydhydrat, $Cr(OH)_3$, mit starken Basen Salze, Chromite, die aber

schon beim Kochen quantitativ hydrolytisch gespalten werden. Das freie grauviolette Hydrat wandelt sich durch Erhitzen unter Wasser auf 250° in ein isomeres brillantgrünes Hydrat um: $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$, das technisch aus Chromiborat durch Hydrolyse gewonnen wird und als sehr beständige schöne Lasurpigmentfarbe (Guignetgrün) in der Farbdruckerei dient. Das wasserfreie Oxyd Cr_2O_3 ist als Chromgrün in der Ölmalerei viel benutzt. Interessant ist, daß das Oxyd zwischen der Chromsäure CrO_3 und dem Chromoxyd Cr_2O_3, das Chromochromat $CrO_4 : Cr = Cr_2O_4$ oder einfacher CrO_2, magnetisch ist, ähnlich andern Zwischenoxyden, wie dem Magneteisenstein Fe_3O_4. Das analoge kupferbraune Oxyd des Urans UO_2 ist es jedoch nicht — es dient als schwarze Glasfarbe —, ebensowenig das analoge WO_2 und MoO_2. Nicht nur die Oxyde, auch die Salze der Gruppe zeigen schöne Farben, die den Typ der Gruppe, das Chrom, besonders auszeichnen und ihm seinen Namen gaben (Vauquelin).

Die Metalle dieser Gruppe sind spröde und hart und sehr hoch schmelzbar, zwischen 2000 bis 3000°, Chrom und Molybdän wenig über 2000°. Ihre regulinische Darstellung gelingt daher nur bei der hohen Temperatur der Reduktion ihres Oxyds im Kohlelichtbogen oder mit Aluminium, die man für die strengflüssigen Metalle Wolfram und Uran noch steigern muß durch Zusatz flüssiger Luft. Sie werden in Eisenlegierungen als Zusatz für Werkzeug-, Schnelldrehstahl, Panzerplatten u. a. Spezialstähle benutzt. Wegen seiner hohen Schmelztemperatur wird das gutleitende Wolfram verwendet als Ersatz für den Kohlefaden der elektrischen Glühlampe. Molybdän läßt sich zu dünnem Draht ausziehen. Ihr spez. Gewicht steigt von dem des Chroms 6,8 über Molybdän 8,6 zum Uran etwa 19. Sie sind ziemlich unedel, etwa wie Cadmium oder Zink, also leicht oxydierbar, aber durch Oberflächenoxyd in kristallisiertem Zustande geschützt. Von verdünnten Säuren sind sie leicht angreifbar, in Salpetersäure aber passiv, offenbar wieder durch das Oberflächenoxyd; denn sie werden als kathodische Elektroden, sowie in Berührung mit einem Reduktionsmittel wieder aktiv, d. h. durch Säuren angreifbar.

Aus dem Hauptvorkommen des Chroms, dem Chromeisenstein, wird durch Schmelzaufschluß mit Soda in Flammöfen unter Mitwirkung der Luft das leicht lösliche gelbe Chromat gebildet: $Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3O = 2CO_2 + 2Na_2CrO_4$. Das zweibasische Chromation CrO_4'' ist gelb. Das leuchtend gelbe Bleisalz $PbCrO_4$ dient als Pigmentfarbe, Chromgelb, ebenso das orangefarbene basische Bleichromat (Chromorange), das Baryumsalz hat als Farbe den Trivialnamen „gelbes Ultramarin". Durch Zusatz von Säure entsteht das rote Dichromation Cr_2O_7'', dessen Kaliumsalz $K_2Cr_2O_7$ schwer löslich ist und zur Reinigung der Säure dient. Mit konz. Schwefelsäure entsteht daraus das Säureanhydrid der Chromsäure, CrO_3, in roten Kristallen, das stark oxydiert. Durch Bichromsäure wird zur Darstellung von Alizarinfarben das Ausgangsmaterial, das Anthracen, zum Anthrachinon oxydiert; die Sauerstoffabgabe erhellt aus der Gleichung: $Cr_2O_7H_2 + 3H_2SO_4 = 4H_2O + Cr_2(SO_4)_3 + 3O$. Das resultierende Chromisulfat wird dann anodisch elektrolytisch wieder zu Bichromsäure regeneriert: $2Cr''' + 7H_2O + 6\oplus + 2\oplus\ominus = Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot}$.

Das rote Ammonbichromat verbrennt mit lebhaftem Sprühen beim schwachen Anwärmen unter Bildung von grünem Chromoxyd (Vesuvtee) neben Stickstoff und Wasserdampf. Der freiwillige Zerfall mancher Chromate wird durch Licht katalytisch beschleunigt. Da besonders leimhaltige Chromate lichtempfindlich sind, so gibt der Leim mit dem durch Reduktion entstandenen Chromoxyd eine unlösliche Kolloidverbindung, er wird gegerbt. Durch Wasserlöslichkeit des unbelichteten Chromatteils kann das Negativ fixiert, und so der Prozeß im Lichtdruckverfahren benutzt werden. Eine ähnliche Adsorptionsverbindung bildet sich auch bei der industriell sehr wichtigen Chromgerbung aus dem Chromisalz und der Haut, oder in der Histologie beim Gewebehärten aus dem Chromoxyd, das aus der Chromsäure durch Reduktion mit den Geweben entsteht. Infolge dieser Eigenschaft zählen Chromate zu den Industriegiften.

Eine Hydroperoxydverbindung, vielleicht der Caroschen Säure ähnlich, aber unbeständiger, enthält die schöne violette Lösung, welche aus Chromsäure und Hydroperoxyd sich bildet, die Perchromsäure. Mit tiefblauer Farbe löst sie sich in Äther, und rote Kristalle der Formel K_3CrO_8 sind aus der neutralen Lösung isolierbar. Auch Molybdänsäure und Wolframsäure geben mit Hydroperoxyd Sauerstoff entwickelnde Verbindungen (Persäuren) noch unbekannter Zusammensetzung.

Unlösliche gelbe Wolframsäure wird durch Säuren aus den Salzen abgeschieden, von denen sich das Ferrosalz als Mineral findet, der Wolframit, und das Calciumwolframat, der Scheelit. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür entsteht das blaue als Hydrosol klar lösliche Wolframpentoxyd W_2O_5. Bei der Molybdänsäure geht die Reduktion über das blaue Oxyd weiter zu braunem Molybdänsesquichlorid $MoCl_3$.

Die schön glänzenden Wolframbronzen gelber, roter und blauer Farbe unbestimmter Zusammensetzung $Na_m(WoO_3)_n$ entstehen aus Natriumwolframat durch Schmelzreduktion mit Zinn oder Wasserstoff.

Molybdänsäure wird durch Rösten des natürlichen bleigrauen graphitähnlichen Molybdänglanzes MoS_2 erhalten, auch aus dem natürlichen Bleisalz (Gelbbleierz) durch Ausfällung des Bleis. In Alkalien wie in Ammoniak löst sie sich gleich der Wolframsäure zu Molybdat, mit Säure scheidet sich aber aus den Salzen keine Molybdänsäure ab wie bei den Wolframaten, da hier komplexe Polysäuren kolloid gelöst bleiben und durch Dialyse mit dichter Membran auch als Hydrosol daraus zu gewinnen sind. Aus diesen Oxyden entstehen durch Reduktion in Wasserstoff bei hoher Temperatur die Metalle, während Chromsäure abweichend hiervon beim Erhitzen damit nur bis zum grünen Chromoxyd sich reduziert.

Ein schwarzes Uranosalz der Uransäure, also ein Uranouranat der Zusammensetzung $2\,UO_3 . UO_2 = U_3O_8$ ist das natürliche Uranpecherz, das in Salpetersäure sich zu Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ löst. Dieses Pecherz enthält wie andere Uranmineralien noch Edelerden und Radium, auch Stickstoff und Helium, die beim Erhitzen unter Aufflammen daraus entweichen, also vielleicht endotherm gebunden sind.

Die dreiwertigen löslichen Chromisalze, z. B. Chromichlorid, sind in Lösung grün, wandeln sich aber bald in die beständigere violette Lösung, die bei steigender Temperatur wieder in die dann beständige grüne Form übergeht. Diese Isomerie ist wahrscheinlich bedingt durch eine Änderung der Ionisation, die ihre konstitutionelle Deutung findet in der Wernerschen Anschauung von der verschiedenartigen Bindung der Chloratome in der ersten ionenfreien bzw. zweiten ionogenen Koordinationssphäre des Chromizentralatoms (vgl. S. 91 u. 190). Da das Chromiion nur wenig beständig ist, so bildet es gern Komplexe zur Verstärkung, z. B. mit Ammoniak die Chromiammine, deren Studium zur Kenntnis der neuen Anschauungen über die Konstitution der anorganischen Verbindungen beigetragen hat. Durch Reduktion mit Zink in Salzsäure bildet sich aus Chromisalzen das blaue Chromochlorid, das sehr stark reduziert und Sauerstoff lebhaft absorbiert, mit Platin als Katalysator aus wäßriger Lösung sogar Wasserstoff entwickelt. Das gelbe Hydroxydul $Cr(OH)_2$ zersetzt Wasser ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung, indem es in das Hydroxyd übergeht: $Cr(OH)_2 + H_2O = Cr(OH)_3 + H$. Das wasserfreie Chromchlorid $CrCl_3$, das in pfirsichblütfarbenen großen Blättern sublimiert, ist einer der schönsten Körper der anorganischen Chemie. Es bildet sich aus glühendem Chromoxyd mit Kohle und Chlor und ist ganz unlöslich.

Die siebente Gruppe des periodischen Systems. Sind die flüchtigen Wasserstoffverbindungen der vierten Gruppe neutral, die der fünften Gruppe kaum als sauer zu bezeichnen, während sie in wäßriger Lösung sogar schwach basisch sind, so erweisen sich die der sechsten Gruppe als deutlich, wenn auch schwach sauer und salzbildend. Die siebente Gruppe enthält nun dagegen die negativsten Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod; ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen sind die stärksten Säuren. In der metallischen Nebengruppe steht nur das Mangan, dessen Homologe noch unbekannt sind. Auch das Mangan kann wie die Halogene maximal siebenwertig sein in der Permangansäure, $HMnO_4$, und ihren Salzen, die isomorph mit den analog zusammengesetzten Verbindungen der siebenwertigen Halogene sind, in den Perhalogensäuren, z. B. Perchlorsäure $HClO_4$. Sonst hat das Mangan nichts mit den Halogenen gemein. Dieser Name entstammt ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden, ohne Sauerstoff, den wesentlichsten Säure- und Salzerzeuger zu enthalten. Sie sind alle von strengem erstickenden Geruch, der dem Brom seinen Namen gab (Balard 1826), sind giftig und von charakteristischer, mit steigendem Atomgewicht abgestufter Farbe, welcher das Chlor und Jod ihren Namen verdanken. Das Fluorgas (Moissan 1886)ist hellgelb, Chlorgas gelbgrün, das flüssige Brom braunrot, das feste Jod metallischgrau, in Dampfform aber veilchenblau. Sie sind alle stark reaktiv und giftig durch oxydierende Wirkung, als Gegenmittel gilt Alkohol. Das Fluor zersetzt Wasser so wuchtig, daß der Sauerstoff des Wassers zugleich in Ozon sich umwandelt, und es reagiert selbst unweit vom absoluten Nullpunkt, bei -253^0, also als fester Körper, mit

Halogene.

Wasserstoff noch unter Explosion, indem es Flußsäure bildet, HF. Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff ist nicht bekannt.

Halogenverbindungen.

Die Wertigkeit in ihren charakteristischsten Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenwasserstoffsäuren: Flußsäure, Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoff ist eins, mit Sauerstoff vereinigen sie sich aber zu Verbindungen bis zur Siebenwertigkeit hinauf, die mit Wasser Säuren und mit Basen charakteristische Salze geben. ClOH ist die unterchlorige Säure, deren Calciumverbindung im Chlorkalk, $CaOCl_2$, wirksam ist, deren Natriumsalz in Lösung — Eau de Javelle — ebenfalls wie Chlorkalk als Bleichmittel benutzt wird. Die chlorige Säure, ClO_2H, ist unbeständig und ohne Bedeutung. Technisch um so wichtiger sind die Salze der Chlorsäure, $HClO_3$, die Chlorate, neuerdings auch die der Perchlorsäure, $HClO_4$, die Perchlorate, die ebenso wie die Chlorate als Oxydationsmittel, besonders zu Sprengstoffen (Cheddite) und Feuerwerk Verwendung finden. Als Salze ihrer Wasserstoffverbindung, als Fluoride, Chloride, Bromide, finden sich die Halogene in der Natur, das Jod dagegen als Jodat, $NaJO_3$, im Chilesalpeter, in dessen Mutterlaugen sich dieses lösliche Salz beim Auskristallisieren anreichert.

Fluor findet sich wesentlich als Calciumsalz, Flußspat, CaF_2, und als Kryolith, ein Aluminiumnatriumfluorid, in der Natur. Das Fluorcalcium ist auch ein geringer Bestandteil des Zahnschmelzes und der Knochen. Es findet Verwendung zur Darstellung von Flußsäure: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF$. Diese dient als Ätzmittel für Glas, dessen Silikatgemenge bei Einwirkung von Flußsäure durch Verflüchtigung von gasförmigem Siliciumfluorid und durch Bildung von wasserlöslichem Natriumfluorid angegriffen wird: $Na_2SiO_3 + 6\,HF = SiF_4 + 2\,NaF + 3\,H_2O$. In gasförmigem Fluorwasserstoff ist die Glasätzung daher matt, in wäßriger Lösung aber infolge der Entfernung des Natriumfluorids durchsichtig.

Flußspat dient auch als Zusatz zu hochschmelzenden Substanzen, wie den Silikaten, zwecks Erniedrigung ihres Schmelzpunktes, also als Flußmittel zur Schlackenbildung bei der Metallgewinnung, um das schwerere Metall durch die flüssige Deckschicht vor Oxydation zu schützen. So entstand der Name Flußspat für dieses Mineral, der für die freie Säure und das Element fortgebildet wurde. Als weißes Trübungsmittel für Emaille wird ebenfalls zum Ersatz des meistgebrauchten Zinnoxyds in kleineren Mengen Kryolith und Flußspat benutzt. Das Element Fluor entsteht durch Elektrolyse von verflüssigtem Flußsäuregas in Gefäßen aus Platin, Flußspat oder Kupfer, den einzigen angriffsfesten Materialien. Es ist das reaktionsfähigste Element.

Auch Chlor kann nicht frei in der Natur vorkommen. Als Chlornatrium NaCl, oder Steinsalz und gelöst im Meerwasser hat es die weiteste Verbreitung, und als Chlorkalium und Chlormagnesium wesentlichsten Anteil an den Abraumsalzen der Staßfurter und analoger Salzlager. Aus Kochsalz wird es elektrolytisch neben Natronlauge und Wasserstoff gewonnen: $Na^{\cdot}Cl' + H^{\cdot}OH' + \ominus\oplus = Na^{\cdot}OH' + Cl + H$; ferner durch katalytische Beschleunigung der sonst sehr langsamen Oxydation von Salzsäure durch Luft mittels Kupferchlorürs (Deacon-

verfahren), wobei dieses in zwei schneller verlaufenden Vorgängen abwechselnd den Sauerstoff aufnimmt, das Oxychlorid Cu_2Cl_2O damit bildet, und ihn an Salzsäure wieder abgibt unter Rückbildung des Katalysators und Entstehung von Wasser und Chlor: $Cu_2Cl_2O + 2\,HCl = H_2O + Cl_2 + Cu_2Cl_2$. Dieses so gewonnene Chlor enthält aus der Luft noch 90% Stickstoff und wird in Chlorkalk verwandelt beim Hindurchleiten durch gelöschten Kalk: $Ca(OH)_2 + Cl_2 = H_2O + ClO\,.\,Ca\,.\,Cl$. Chlorkalk ist das gemischte Calciumsalz der Salzsäure HCl und Unterchlorigsäure ClOH und gibt als Salz dieser letzteren Säure leicht seinen Sauerstoff zum Bleichen und Oxydieren (Desinfizieren) ab.

Auch der gebundene Sauerstoff höherer Oxyde, wie der Übermangansäure oder Chlorsäure, des Braunsteins, oxydiert Salzsäure zu Chlor, die frühere Methode zu seiner technischen Darstellung (Scheele), z. B.:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Wie mit Fluor, so vereinigen sich alle Elemente außer Sauerstoff, Stickstoff und den Edelgasen auch direkt mit Chlor, sehr oft unter starker Wärmeentwicklung, die zur Feuererscheinung führt, Wasserstoff sogar unter Explosion (Chlorknallgas). Allerdings verläuft diese letzte Reaktion an sich sehr langsam und bedarf der Beschleunigung durch Katalysatoren, Temperatursteigerung oder Bestrahlung durch Licht, insbesondere violettes oder ultraviolettes. Chlor ist ein starkes Oxydations- und daher Desinfektionsmittel und Desodorans. Es bleicht Pflanzenfarben bei Gegenwart von Wasser durch Zwischenbildung von Unterchlorigsäure, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, ein Prozeß, der ebenfalls im Licht beschleunigt wird. Chlor wirkt indessen nicht nur oxydierend auf Farbstoffe, es substituiert auch langsam den Wasserstoff der organischen Faser und wirkt dadurch zerstörend auf die Faserstoffe, so daß es nach Erfüllung seiner Aufgabe als Bleichmittel durch Natriumthiosulfat (Antichlor), $Na_2S_2O_3$, in unschädliches Kochsalz übergeführt werden muß.

Schon unter 6,6 Atm. Druck verflüssigt sich Chlor bei 20° und wird in sehr trockenem Zustande, weil es dann wenig reaktionsfähig ist, als Flüssigkeit in Stahlzylindern transportfähig. Wie das Fluor das Chlor aus den Chloriden frei macht, so dieses aus den Bromiden das Brom und aus Jodiden das Jod.

Nach dieser Methode wird das Brom technisch aus dem Magnesiumbromid der Mutterlaugen der Abraumsalze durch Chlor ausgetrieben, verflüchtigt und als braunrote erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 63° gewonnen. Brom substituiert den Wasserstoff in organischen Substanzen, und dient in der Farbstoffchemie zur Erzeugung wertvoller Farben, z. B. des Eosins aus dem Fluoresceïn. Die Salze des Bromwasserstoffs, neben Bromnatrium und Ammoniumbromid insbesondere das Bromkalium, dienen durch Herabsetzung der Herztätigkeit zur Beruhigung bei nervöser Schlaflosigkeit, und ferner noch zur Herstellung von Bromsilber für die photographischen Platten.

Jod findet sich als Pflanzeneiweißverbindung im Seetang und manchen Schwämmen bis zu 14% derselben angereichert, in der tierischen Schilddrüse, etwa 0,03%, als Thyrojodin. Seine Gewinnung aus der Mutterlauge der Kristallisation von Chilesalpeter, der etwa 0,05% als jodsaures Natrium enthält, erfolgt durch Reduktion des Jodats zu Jod mit Schwefligsäure. Zur Reinigung wird dann das Jod sublimiert; die schon bei Zimmertemperatur mit veilchenblauen Dämpfen flüchtigen blättrigen Kristalle schmelzen erst bei 116°. Der Dampf vergrößert bei Temperaturen oberhalb 800° abgesehen von seiner Ausdehnung durch die Wärme sein Volumen bis zur Verdopplung gegen 1700°: es spaltet sich also, molekulartheoretisch gesprochen, das zuvor zweiatomige Jodmolekül dabei in zwei einatomige Moleküle (V. Meyer). Die Lösung der metallischen Blättchen in Alkohol — Jodtinktur — dient zu Heilzwecken, da es durch Anregung starken Stoffwechsels die Beseitigung von Geschwülsten begünstigt. In gleicher Weise wirken Jodkalium und andere Jodide, ebenso organische Verbindungen, wie Jodothyrin und Thyrojodin, so daß die therapeutische Einführung dieser Jodpräparate u. a. gegen Kropfbildung verwendet wird, die sich durch Jodarmut in der geschwollenen Schilddrüse kennzeichnet. Als Jodoform CHJ_3, von analoger chemischer Zusammensetzung wie Chloroform $CHCl_3$, dient Jod in der antiseptischen Wundbehandlung. In der Farbstoffchemie spielt es dieselbe Rolle wie das Brom, es wirkt nämlich farbändernd durch Substitution. Mit Stärke bildet Jod eine charakteristische schön blaue Adsorptionsverbindung, die Jodstärke. In Schwefelkohlenstoff löst Jod sich mit violetter, in Wasser und Alkohol mit braunroter Farbe auf, welche Verschiedenheit durch seine geänderte Molekulargröße in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt ist.

Die Wasserstoffverbindungen der Halogene sind einander sehr ähnlich: es sind leicht wasserlösliche farblose Gase von stechendem Geruch, Säuren, deren wichtigste die Salzsäure HCl ist. Sie rauchen an wasserhaltiger Luft durch Bildung von Nebel, der aus kondensierten Tröpfchen der wäßrigen Lösung niederen Dampfdrucks besteht. Als Nebenprodukt der Sulfatgewinnung entsteht Salzsäure aus Steinsalz und Schwefelsäure, die als beständigere Säure das flüchtige Gas austreibt, trotzdem es in Lösung als stärkste Säure gilt: $2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$. Im Magensaft des Menschen ist Salzsäure zu etwa $\frac{1}{3}$% vorhanden (in dem des Hundes in größerem Betrage) und veranlaßt bei krankhafter Vermehrung durch Verdauungsstörung das „Magenbrennen". Die Lösung der Säure ist schwerer als Wasser. Ihr Gehalt an Salzsäure steigt mit der Dichte und ist dadurch zu bestimmen. Sie löst wie alle stärkeren Säuren unter Wasserstoffentwicklung die Metalle auf, welche unedel sind, sofern sie nicht unlösliche Salze bilden und dadurch die weitere Einwirkung hindern; Salzsäure löst aber nicht die edlen Metalle Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer und auch nicht das Blei. Salzsäure bildet mit Metalloxyden wie alle Säuren Salze und dient daher zum Reinigen von Metallflächen als „Lötwasser". Bei höherer Temperatur oder in größerer Konzentration wird Salzsäure von Sauerstoff oder höheren Oxyden zu Chlor oxydiert, von Salpetersäure in gleicher Weise. In solchem Gemisch, von den Alchemisten Königs-

wasser genannt, wird Gold, der König der Metalle, gelöst, ebenso auch Platin. Noch leichter zu oxydieren ist Bromwasserstoff, am leichtesten Jodwasserstoff, dagegen, wie nach dem periodischen System auch zu erwarten, Fluorwasserstoff gar nicht.

Chlorate. Analoge Regelmäßigkeiten zeigen Dichte, Farbe und andere Eigenschaften der Halogene selbst wie ihrer Verbindungen, die sämtlich analoge chemische Zusammensetzung haben. Die Salze der Chlorsäure und Perchlorsäure entstehen anodisch elektrolytisch aus den Chloriden, das Kaliumperchlorat ist sehr schwer löslich. Sie dienen zur Darstellung von Sprengstoffen, indem sie als Sauerstoffträger mit leicht oxydierbaren Substanzen, den Kohlenstoffträgern, kombiniert werden. Die Chlorat- und Perchloratsprengstoffe enthalten daneben organische Nitroverbindungen und Rizinusöl zur „Phlegmatisierung" des gegen Schlag sonst sehr empfindlichen Chlorats. Für Zündholzmasse benutzt man ein Gemenge mit Grauspießglanz, für Feuerwerk Gemische mit Schellack oder Schwefel (gefährlich!) und flammenfärbenden Salzen des Strontiums, Baryums und Kupfers.

Chlorstickstoff und Jodstickstoff sind zwei Halogenabkömmlinge des Ammoniaks, dessen Wasserstoff in ihnen durch Chlor bzw. Jod ersetzt ist. Chlorstickstoff NCl_3 ist ein dunkelgelbes Öl, das als stark endotherme Substanz äußerst heftig explosiv ist, und schon durch direktes Sonnenlicht, sicher aber durch chlorierbare organische Substanz wie Terpentinöl explodiert. Sein Entdecker (Dulong 1812) verlor bei den betreffenden Arbeiten ein Auge und erlitt schwere Handverletzungen. Chlorstickstoff ist darstellbar durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Ammoniak oder Chlorammonium. Analog bildet sich Jodstickstoff aus Jodlösung und Ammoniak, wobei aber nur bis zur Hälfte der Ammoniakwasserstoff durch Jod vertretbar ist zu $NH_3 . NJ_3$, einem schwarzvioletten kristallisierten Pulver, das nur feucht nicht gefährlich ist, in trockenem Zustande aber durch die leisesten Erschütterungen schon heftigst explodiert. Die Bildung solcher explosiven Verbindungen aus den Elementen ist natürlich bei Normalbedingungen nicht möglich. Nur in gekoppelter Reaktion entstehen sie, also hier dank der gleichzeitigen Bildung von Halogenwasserstoff, die unter Energieentwicklung verläuft.

Säurehaloide. Wie sich hier Verbindungen zwischen Metalloiden bilden, so zeigen auch die Halogene Neigung sich untereinander zu vereinigen, zu einem Jodtrichlorid JCl_3 z. B. Diese Verbindungen haben aber nicht die Eigenschaft von Salzen, sich in Wasser unter Ionisation zu lösen, sie werden vielmehr von Wasser zersetzt unter Bildung der betreffenden Säure und heißen daher Säurehaloide. Sie entstehen meist aus den Elementen direkt oder mit den betreffenden Säuren, und manche haben technische Bedeutung zur Darstellung von Säurehaloiden anderer anorganischer und besonders organischer Säuren, so das feste Phosphorpentachlorid PCl_5 und das flüssige Trichlorid PCl_3, die mit Wasser neben Salzsäure sich zu Phosphorsäure, bzw. Phosphorigsäure umsetzen. Schwefeltetrachlorid SCl_4 gibt Schwefligsäure SO_3H_2, ebenso unter Schwefelabscheidung das rote Schwefeldichlorid SCl_2 und der gelbe flüssige Monochlor-

schwefel S_2Cl_2, der zum Vulkanisieren des Kautschuks dient, also zur Einverleibung von Schwefel in denselben (teils als Lösung, teils chemisch gebunden), durch die der Kautschuk seine wertvolle Eigenschaft hoher Elastizität erst erhält. Die ebenfalls flüssigen Stoffe Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 und Nitrosylchlorid NOCl sind die Säurechloride der Schwefelsäure bzw. Salpetrigsäure. Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Zinnchlorid $SnCl_4$ leiten sich von der Kieselsäure $Si(OH)_4$, bzw. der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ ab.

Mangan-verbindungen.

Das Mangan ist sehr wechselwertig, außer der erwähnten Höchstwertigkeit sieben kann es in wichtigen charakteristischen Verbindungen sechs-, vier-, drei- und zweiwertig auftreten und zeigt daher je nach der Wertigkeit Ähnlichkeit und Isomorphie mit analogen Verbindungen von Elementen der verschiedensten Gruppen. Während mit Permanganaten die Perchlorate isomorph sind, beispielsweise aus ihren gemischten Lösungen mit der violetten Farbe des Permanganations kristallisieren, sind mit den grünen Manganaten sechswertigen Metalls die Sulfate und Chromate isomorph und kristallisieren grün aus den gemischten Lösungen. Ähnlich dem Bleidioxyd der vierten Gruppe ist das Mangandioxyd MnO_2. Es bildet als der natürliche schwarze Braunstein das Hauptvorkommen des Elements, färbt eisenhaltiges Glas und Emaille braun und hat daher seinen Namen. Ist in den beiden höchstwertigen Verbindungen das Metalloxyd säurebildend, so ist es hier fast indifferent, d. h. Salze mit Basen sind unlöslich oder wenig beständig, und auch das Salz der Salzsäure, das grünbraune Tetrachlorid, $MnCl_4$, ist, wie das Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, unbeständig, geht unter Chlorentwicklung leicht in das zweiwertige Salz Manganchlorür, $MnCl_2$, über. Selbst Salze der dreiwertigen Metallbase sind in Lösung nicht sehr beständig, wie das violettrote Manganisulfat, das aber beständige Komplexe, z. B. Alaune bildet, die seine Ähnlichkeit mit den dreiwertigen Elementen Aluminium, Chrom und Eisen dartun. Das wasserhaltige Oxyd selbst ist beständig als natürlicher braunschwarzer Braunit (Mn_2O_3), ähnlich dem Hausmannit (Mn_3O_4), der aber als Manganosalz des Mangandioxyds MnO_2, also als Manganomanganit aufzufassen ist, anders als der Spinell oder der Magneteisenstein Fe_3O_4, der das Ferrosalz des Ferrioxyds Fe_2O_3 ist. Die gewöhnlichen beständigen Salze des Mangans sind die des zweiwertigen schwachrosafarbigen Manganoions, die sehr ähnlich im Verhalten den Magnesium- und den Ferroverbindungen sind. So ist das unlösliche Mangancarbonat $MnCO_3$, der natürliche Manganspat, isomorph mit ihren Carbonaten, und ebenso sind es das Chlorid, Sulfat und die Alkalidoppelsalze.

Das Metall entsteht durch Reduktion der Oxyde mit Aluminium oder Magnesium und dient als Zusatz zum weißen Roheisen zwecks Darstellung von Stahl nach dem Bessemerprozeß durch Entkohlung des Eisens mit Luft, weil bei der Oxydation des Mangans seine hohe Verbrennungswärme zur Erhaltung der notwendigen hohen Temperatur beiträgt. Auch für Legierungen, z. B. Manganin, ein Widerstandsmaterial, wird es verwendet. Es bildet den Übergang vom Chrommetall zur Gruppe des Eisens, dem es sonst in Aussehen (mit rötlichem Ton), im Schmelzpunkt, ca. 1400°, und im chemischen Verhalten

sehr ähnelt. Es ist unedel, leicht in Säure löslich zu Manganoverbindungen, die in Alkali sich rasch oxydieren zu dunklem Sesquioxyd Mn_2O_3 oder Dioxyd MnO_2. Infolge leichten Valenzwechsels übertragen sie als Katalysatoren, den Sauerstoff schnell, z. B. vom Kaliumpermanganat, auf Reduktionsmittel und man bezeichnet diese katalytische Einleitung einer Reaktion als Induktionswirkung.

Oxydierend wirkt das Oxyd vierwertigen Mangans, der Braunstein, der als technisches Oxydationsmittel dient, und als solches auch im Leclanché-element zur Depolarisation des positiven Pols verwendet wird, an dem sich der Wasserstoff entwickelt, während Zink der negative Pol, das Reduktionsmittel, und Salmiak der Elektrolyt ist. Bei Zimmertemperatur wirkt der Braunstein nur sehr langsam, so daß das Element nur intermittierend, z. B. als Klingelelement, zu gebrauchen ist. Bei Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhitzen wird aus Braunstein lebhaft Sauerstoff entwickelt und Mn_3O_4 gebildet.

Grünes Manganat entsteht beim Schmelzen von Manganverbindungen mit alkalischen Oxydationsmitteln oder mit Alkali und Sauerstoff:

$MnO_2 + 2\,KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O$. Die freie Säure aber zerfällt freiwillig in die zwei Seitenstufen Mangandioxyd und die rote Permangansäure, welche Reaction durch Säure beschleunigt wird, so daß auch durch die Kohlensäure der Luft der Farbenumschlag nach rot eintritt, der dem Manganat den alchimistischen Namen „mineralisches Chamäleon" gab:

$$3\,MnO_4'' + 4\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + 2\,MnO_4' + MnO_2.$$

Technisch erfolgt die Darstellung von schwerlöslichem Kaliumpermanganat durch elektrolytisch-anodische Oxydation der konz. Lösung der Manganatschmelze, wodurch die metallisch glänzenden Kristalle ausfallen, die zur starken Oxydation in der organisch-chemischen Präparatenindustrie viel Verwendung finden. Hierbei bildet sich in saurer Lösung die lösliche Manganoverbindung unter Entbindung von fünf Sauerstoffvalenzen, in alkalischer Lösung das unlösliche Mangandioxyd unter Betätigung von nur drei Valenzen für eine Mollkül Permanganat; sauer:
$2\,MnO_4K = 2\,MnO + K_2O + 5\,O$; alkalisch: $2\,MnO_4K = 2\,MnO_2 + K_2O + 3\,O$.
Alle Permanganate haben in Lösung die gleiche violette Farbe des Ions. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich das grüne flüchtige Anhydrid Mn_2O_7, das sich explosiv zersetzt und daher sehr stark oxydiert.

Manganoxyde färben Glasschmelzen violett, so daß sie zur Entfärbung des komplementärfarbigen gelbgrünen Eisenglases dienen.

Achte Gruppe des periodischen Systems. Zwischen den ersten acht und den letzten sieben Gliedern der drei großen Periodenreihen stehen je drei Elemente, die in den zwei kleinen Perioden keine Homologen haben (s. Tabelle S. 84). Es sind die Elemente der Eisenreihe Eisen, Kobalt und Nickel und die beiden dreiteiligen Reihen der leichten und schweren Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium vom spez. Gewicht 12, sowie das

Metalle der Eisen- und Platinreihe.

Osmium, Iridium und Platin mit der Dichte 22. Sie bilden den Übergang von den Chrommetallen über Mangan zu der Untergruppe des Kupfers der ersten Hauptgruppe des Systems. An das Eisen und die edleren Metalle Kobalt und Nickel schließt sich das noch edlere Kupfer, an das Palladium analog das Silber, an das Platin das edelste Metall, das Gold an. Und weil diese drei Reihenelemente hier jeweils viel weniger von einander verschieden sind als die links davon stehenden positiveren oder die rechts befindlichen negativeren, so bilden sie zusammen eine einzige, die achte Gruppe. Die Berechtigung zu dieser Zahl sieht man in der Höchstvalenz acht des Omiums und Rutheniums ihrer sehr leicht flüchtigen kristallisierten Tetroxyde OsO_4 und RuO_4.

Das Osmiumtetroxyd oxydiert Fette und Gewebe stark und wird dabei zu schwarzem Metall reduziert, so daß die Dämpfe bei Einwirkung auf das Auge Erblinden herbeiführen und auch sonst stark giftig wirken. In der tierischen experimentellen Histologie dient das Oxyd zum Härten der Gewebe. Die Bezeichnung als Überosmiumsäure ist unrichtig, weil das Oxyd keinen Wasserstoff enthält und auch keine entsprechenden Salze existieren. Wohl aber gibt es vom Ruthenium und Osmium Salze der sechswertigen Metallsäure, die auch vom Platin und Iridium und auch vom Eisen bekannt sind. Das Platinat, das Iridat und Ferrat wird elektrolytisch anodisch in alkalischen Elektrolyten gewonnen, das rote eisensaure Salz, das isomorph mit dem Sulfat ist, auch durch Schmelzen von Eisen mit Salpeter. Die Lösungen sind als Salze schwacher Säuren hydrolytisch gespalten und zerfallen freiwillig unter Sauerstoffentwicklung. Vierwertig sind alle Platinmetalle, vielleicht auch das Eisen im Chlorid, dem in Lösung und als Dampf bei 400° die Doppelformel zukommt $Cl_3{:}Fe\,.\,Fe{:}Cl_3$. Vom Platin ist die vierwertige Metallstufe die wichtigste. Ihr Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter bestimmtem für jede Temperatur konstanten Druck zum Trichlorid, das bei höheren Temperaturen weiter zerfällt mit analogem Gleichgewicht zwischen Chlor, Platintrichlorid $PtCl_3$ und Platindichlorid $PtCl_2$, welches schließlich bei etwa 600° ähnlich dissoziiert zu Metall und Chlor. Auch vom Iridium hat man die drei Stufen und hier sogar noch die Chlorstufe einwertigen Iridiums bei etwa 800° finden können, die, wie alle niedrigen Haloide von Edelmetallen, unlöslich sind.

Zum Zwecke einer einheitlichen allgemeinen Nomenklatur ist vorgeschlagen (Werner), die einwertigen, zweiwertigen Verbindungen usw. durch entsprechende Buchstabenannexe an den Elementwortstamm zu bezeichnen, also z. B.: IrCl als Iridachlorid; $IrCl_2$ als Iridochlorid; $IrCl_3$ als Iridichlorid; $IrCl_4$ als Iridechlorid; die Fünf-, Sechs-, Sieben- und Achtwertigkeit aber durch die analogen Endungen an, on, in und en, auszudrücken.

Trennung der Platinmetalle.

In Lösung sind fast nur Komplexe der Platinmetalle beständig. Durch Auflösung der natürlichen Platinlegierungen, die alle sechs Platinmetalle in der Regel enthalten, in Königswasser löst sich das Platin als Platinchlorwasserstoff, $PtCl_6H_2$, und die analogen Komplexe der Hexachlorwasserstoffsäuren des Iridiums und Palladiums, während Ruthenium und

Osmium als die höchsten Oxyde sich dabei verflüchtigen lassen, Rhodium aber ungelöst bleibt. Beim Erhitzen auf 115° bildet sich durch Dissoziation der noch beständige Komplex zweiwertigen Palladiums, H_2PdCl_4, und dreiwertigen Iridiums H_3IrCl_6, während der von vierwertigem Platin allein unverändert bleibt. Beim Versetzen mit Salmiak fällt deshalb nunmehr nur Platin als unlösliches Ammoniumsalz aus, als gelber Platinsalmiak $PtCl_6(NH_4)_2$. Beim Glühen dieses Salzes entsteht das Metall, das man der hierbei zusammenhängenden porösen Form wegen Platinschwamm nennt. Auch die analoge Kaliumverbindung ist unlöslich, die des Natriums dagegen löslich, wodurch die beiden ähnlichen Alkalimetalle analytisch trennbar sind. Die freie rotbraune komplexe Säure des Iridiums, H_2IrCl_6, wird beim Erhitzen mit Alkali durch Reduktion zu beständigem dreiwertigen Komplex grün, beim Erwärmen für sich aber durch Hydrolyse zu kolloidem Dioxyd blau, welcher Farbwechsel dem Metall den Namen gab (Berzelius).

Das wasserfreie Dioxyd IrO_2 zersetzt sich bei etwa 1000° unter Sauerstoffentwicklung mit bestimmten Drucken, die aber anders als bei den Chloriden von dem Zersetzungsgrade des Oxyds abhängig sind, also sich verhalten wie Dissoziationsdrucke von Lösungen des entstandenen Metalls im überschüssigen Oxyd. Auch daraus ist auf die Ähnlichkeit amorpher fester Substanzen mit Flüssigkeiten großer innerer Reibung zu schließen. Geradeso verhalten sich die Oxyde des Platins, Palladiums und auch des Kupfers, ähnlich auch die Wasserstoffverbindung des Palladiums, die am leichtesten entsteht, wenn Palladium bei der Elektrolyse sauren Wassers als Kathode benutzt wird. Ihre Wasserstofftension ist ebenfalls abhängig vom Gehalt an Wasserstoff, der bis zum 1000fachen Volumen des Metalls sich steigern kann, und eine feste Lösung von überschüssigem Metall in einer chemischen Verbindung beider Komponenten wahrscheinlich macht. Der metallisch gelöste Wasserstoff, besonders der im Nickel, Palladium und Platin vermag mit viel größerer Geschwindigkeit zu reduzieren als gewöhnlicher, und dies wird in der organisch-chemischen Technik benutzt, z. B. zum „Härten", d. h. durch Überführung von ungesättigten flüssigen Ölen in den festen Aggregatzustand durch Reduktion zu gesättigten.

Das Palladiumchlorür $PdCl_4H_2$ dient in Lösung zum Nachweis von Leuchtgas an undichten Leitungsstellen, indem das Kohlenoxyd des Gases daraus dunkles Metall feiner Verteilung, sog. Mohr, abscheidet. Die komplexen analogen Cyanüre des Platins sind ausgezeichnet durch Dichroismus d. h. Farbenverschiedenheit in verschiedenen Richtungen, und eine hervorragend schöne Fluoreszenz, den Oberflächenschiller, d. i. eine Farbverschiedenheit im auf- und durchfallenden Licht, meist blau bis gelb, wie das Kaliumsalz $Pt(CN)_4K_2$, aber auch violett, wie das Baryumsalz; purpurfarben ist die Magnesiumverbindung, braungrün das Yttriumsalz. Viele von ihnen, besonders das Baryumsalz, übrigens auch das Baryum- und Calciumwolframat, die Sidotblende (ZnS) u. a., haben dazu die Eigentümlichkeit, die unsichtbaren Röntgen- und γ-Radiumstrahlen in sichtbare zu verwandeln, nämlich unter ihrer Bestrahlung wundervoll zu leuchten, so daß ein beleuchteter Körper, soweit er strahlungs-

undurchlässig ist, zwischen Röntgenröhre und einem Schirm, der mit diesen Salzen bestrichen wird, sich als Schatten auf dem Schirm abhebt.

Komplexverbindungen durch Addition von Ammoniak bildet hervorragend das Platin, ähnlich das Palladium, dann aber auch das Rhodium und Iridium, die sich hierbei, wie auch sonst zueinander, geradeso homolog verhalten, wie jene ersteren beiden und wie Osmium und Ruthenium. Ganz besonders sind diese Koordinationsverbindungen aber am dreiwertigen Kobalt studiert worden. Ob die Metalle zwei-, drei- oder vierwertig sind, sie addieren entweder bis zu vier oder meist bis zu sechs Moleküle (s. S. 91) Ammoniak, die ganz oder zum Teil auch durch andere Moleküle, z. B. Derivate von Ammoniak, oder auch durch Wasser vertreten werden können. Bei Austritt indessen einer oder mehrerer dieser Neutralmoleküle werden sie ersetzt durch Ionen, die dadurch der zweiten ionogenen Koordinationssphäre entzogen werden und in die erste nicht ionogene eintreten. So existieren vom vierwertigen Platin folgende Komplexe mit kontinuierlich abnehmender Leitfähigkeit, d. h. Jonisation: $Pt(NH_3)_6Cl_4$; $Pt(NH_3)_5Cl \cdot Cl_3$; $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot Cl_2$; $Pt(NH_3)_3Cl_3 \cdot Cl$; $Pt(NH_3)_2Cl_4$. Die Leitfähigkeit der letzten Verbindung ist fast Null, bei weiterem Verlust an Ammoniak aber wird der Komplex negativer, saurer Natur, die Leitfähigkeit wächst wieder, bis das gesamte Ammoniak durch Chlor vertreten ist, z. B. in dem unlöslichen Kaliumplatinchlorid $PtCl_6K_2$.

Platin findet sich wenig in silberhaltigem Blei, das Platinerz hauptsächlich im Ural, und nur an sekundärer Stätte. Es wird ausgewaschen aus den Geschieben und Geröllen und durch Legierung mit Blei oder Zink von unedlen Oxyden und Verunreinigungen befreit. Platin sieht dunkler aus als Silber, von dem es seinen spanischen Namen trägt (Ulloa-Scheffer). Verwendung findet es wegen seiner hohen Schmelztemperatur, 1725°, verknüpft mit seiner geringen chemischen Angreifbarkeit. Iridium schmilzt erst bei 2348°, und es ist spröder als Platin und hart, ebenso Osmium, dessen Schmelzpunkt bei 2500° liegt. Iridium dient daher als Zusatz bis zu 20% für harte Platinlegierungen. Das Oxyd des Iridiums IrO_2 löst sich in Emaille und Glas schwarzfärbend auf und dient technisch diesem Zwecke. Palladium (Wollaston) schmilzt bei 1541°, es ist unedler als Platin und löst sich leicht in Salpetersäure auf. Das Rhodium benutzt man in ganz kleinen Mengen — es ist das kostbarste der Platinmetalle — in Gestalt organischer Verbindungen als Zusatz zum Glanzgold für Glas und Porzellan. Mit Platin legiert, zeigt es gegen reines Platin eine so hohe thermoelektrische Kraft, daß die Kombination zweier Drahtschenkel von Platin und Platinrhodium zur bequemen elektrometrischen Messung besonders hoher Temperaturen dient (Le Chatelier.)

In feiner Verteilung als Mohr oxydiert sich reines Platin leicht, das Oxydgemisch von Oxyd und Oxydul, welches dabei entsteht, zersetzt sich aber oberhalb 500°, so daß bei höherer Temperatur dies Oxyd sich nicht mehr bildet, gröberes Metall aber, also insbesondere Draht und Blech infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit sich auch unterhalb 500° nicht merklich oxydieren. Iridium ist bei höherer Temperatur leicht oxydierbar; denn erst oberhalb

1000° wird das feste Oxyd unbeständig, Palladiumoxydul PdO zersetzt sich schon oberhalb 800°. Trotzdem verstäuben bei viel höheren Temperaturen noch diese Platinmetalle in Sauerstoff sehr stark, besonders Iridium, nicht aber in sauerstoffreien Gasen, so daß die Erscheinung vielleicht auf die Bildung eines bei der hohen Temperatur gasförmigen Oxyds zurückzuführen ist.

Verwendung des Platins.

Zu Geräten für chemische Untersuchungen wird Platin verwandt, es wird von Flußsäure und konz. Salpetersäure z. B. nicht angegriffen, muß indessen vor legierenden Metallen, besonders Blei und Silber, und vor Verbindung mit elementarem Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Arsen geschützt werden. Ferner ist die Bildung von Platinaten durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali zu vermeiden, und schließlich Chlor, daß das Platin langsam unter Chloridbildung angreift. Ein kleiner Teil Platin dient auch als Schmuck und zur elektrolytischen Platinierung, z. B. von analytischen Gewichten. Die Verwendung von vergoldeten Platingefäßen zur Konzentration von Schwefelsäure hat aufgehört, die für Anoden bei der technischen Chloralkalielektrolyse wird derjenigen von Magnetitelektroden (Fe_3O_4) weichen. Ersetzbar ist es auch durch geeignete Nickellegierungen u. a. bei der Glühlampenfabrikation, bei welcher es die Stromzuführung durch das Glas hindurch bewirkt, da es den gleichen Ausdehnungskoeffizienten hat wie dieses. Aber der Hauptverbrauch an Platin, nämlich als unangreifbarer Stift in der hochschmelzenden Emaille künstlicher Zähne, sowie als nichtoxydierbare und temperaturbeständige Kontaktblättchen und -Nieten bei den Zündungen der Kraftwagenmotoren, wird sich kann vermindern, und so steigt der Preis fortgesetzt seit 1895 von 700 auf 6700 Mark im Jahre 1912 für 1 kg. Zur „Versilberung" in der Porzellanmalerei dient es aus den gleichen Gründen und erzeugt auch die schönen grauen Töne des Kopenhagener Porzellans.

Katalyse des Platins.

Besonders interessant ist seine katalytische Fähigkeit bei der Autoxydation, die im Kontaktprozeß der Schwefeltrioxydfabrikation sowie für die Gasselbstzünder praktische Bedeutung hat. und schon viel früher im Döbereinerschen Feuerzeug Anwendung fand. Als Ursache der katalytischen Wirkung ist die feine Verteilung des Katalysators anzusehen neben seiner Fähigkeit, Sauerstoff in größerer Konzentration an der Oberfläche in fester Lösung zu binden, sei es als Gas, sei es als ein Peroxyd. Die beste katalytische Wirkung hat daher kolloidales Platin, welches in brauner Farbe durch elektrische Verstäubung von Drähten unter Wasser oder durch Reduktion des Chlorids bei Gegenwart eines Schutzkolloids darstellbar ist, z. B. mit Eiweiß, welches durch Bildung einer Kolloidverbindung mit Platin die Ausflockung des Metalls hindert. Mit Zinnchlorür entsteht kolloides Platin in roter Farbe, analog dem Cassiusschen Goldpurpur, welche Reaktion auch als scharfer Nachweis des Platins analytisch verwendet wird.

Eisengruppe.

Die Elemente der Eisengruppe sind wesentlich zwei- und dreiwertig; Eisen und Kobalt geben eine Verbindung beider Stufen, den Spinellen entsprechend, das Kobalttetroxyd Co_3O_4 und den natürlichen Magneteisenstein Fe_3O_4. Nur vom Nickel existiert das Oxyd vierwertigen Metalls, NiO_2,

ähnlich dem Braunstein MnO_2. Das natürliche Sulfid des Eisens, der Pyrit oder Schwefelkies, FeS_2, ist analog zusammengesetzt. Er ist das Hauptmaterial für die Erzeugung von Schwefeldioxyd, das beim Abrösten mit Luft neben Eisenoxyd sich bildet und zur Fabrikation von Schwefelsäure dient. Das Oxyd des Eisens, Fe_2O_3, ist der kristallisierte natürliche Eisenglanz und der strahlig kristallinische Roteisenstein. Als Englischrot und als violettes Eisenrot, durch Kornvergröberung mit schmelzendem Kochsalz daraus erhalten, bildet es wertvolle Deckfarben für Metallanstriche. Auch die roten anorganischen Färbungen der Natur sind hauptsächlich durch Eisenoxyd bedingt, während die grünlichen oft durch das Silikat des Ferrooxyds oder Eisenoxyduls bewirkt werden. Das freie Oxydul geht sehr leicht durch Oxydation in Eisenoxyd über. Das Eisenoxydhydrat ist der natürliche Brauneisenstein oder Raseneisenerz, der die gelben Ockerfärbungen der Tone bewirkt, die als Erdfarben unter dem Namen Ocker, gelbe Erde, Terra di Siena gehen, die braunen unter der Bezeichnung Umbra. Metallisch findet sich Eisen nur meteorisch und, wahrscheinlich auch meteorischen Ursprungs, in größeren Lagern auf Grönland und in Norwegen.

Die Oxyde der drei Metalle sind sämtlich nur schwachbasischer Natur, vom dreiwertigen Nickel sind keine Salze, nur das schwarze unlösliche Oxydhydrat bekannt, vom Kobaltioxyd nur komplexe Salze. Die Ferrisalze sind hydrolytisch gespalten, so daß ihre Lösungen durch kolloides Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$ braungelb sind. In stark saurer Lösung dagegen sind Ferrisalze fast farblos, ebenso wie das Ferriion. Nur undissoziiertes Eisenchlorid ist tiefgelb, Salze von schwächeren Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Blausäure, sind nicht beständig oder sie sind unlöslich oder undissoziiert; so das schlecht leitende blutrote und ätherlösliche Ferrirhodanat $Fe(CNS)_3$, das zum scharfen analytischen Nachweis von Ferriverbindungen dient. Ferrisulfat ist nur als Komplex mit Alkalisulfaten, den Eisenalaunen, klar löslich, aber in der Hitze hydrolysiert, daher auch als Eisenbeize in der Färberei verwendbar. Ferricyanid existiert nur in komplexen Salzen, wie das Kaliumferricyanid $[Fe(CN)_6]K_3$, das rote Blutlaugensalz; vom Ferrosalz leitet sich analog das gelbe Blutlaugensalz, $[Fe(CN)_6]K_4$ ab. Ein anderes komplexes Ferrisalz ist das der organischen Oxalsäure, das lichtempfindliche Kaliumferrioxalat, $[Fe(C_2O_4)_3]K_3$, das im Sonnenlicht sich freiwillig zersetzt und in das reduzierende gelbe Kaliumferrooxalat $[Fe(C_2O_4)_2]K_2$ übergeht, daher zur Reduktion von Platinsalzen in der Photographie dem Platintonbad zugefügt wird.

Von Ferrosalzen ist der Eisenvitriol $FeSO_4$ in der Färberei als Eisenbeize im Gebrauch oder zur Desinfektion, indem das Ferroion als Induktor bei Sauerstoffübertragungen wirkt, wie das Manganoion infolge leichten Valenzwechsels. Die Ferrosalze sind nämlich leicht oxydierbar, auch an feuchter Luft, sie sind daher Reduktionsmittel: $2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$; da nun dies unter Bildung von Base vor sich geht, so entstehen ohne freie Säure aus den Ferroverbindungen an der Luft oxydierte, aber basische unlösliche Verbindungen. Andererseits haben Ferriionen oxydierende Wirkung, indem sie in Ferrosalz übergehen, so daß z. B. in saurer jodhaltiger Lösung ein Gleich-

gewicht zwischen beiden besteht: $Fe^{\cdot\cdot} + J \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J'$. Hierauf ist möglicherweise die physiologische Wirkung des in dem Blutfarbstoff enthaltenen Eisens zurückzuführen, der den Sauerstoff von den Lungen zu den Geweben transportiert. Auch der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll, der ähnliche Zusammensetzung hat, enthält Eisen. Das Ferrocarbonat, der natürliche unlösliche Spateisenstein, wird durch die Kohlensäure des Wassers wie der isomorphe Kalkspat als Bicarbonat zu Eisensäuerlingen gelöst, $Fe(HCO_3)_2$, die an der Luft durch Oxydation unter Kohlensäureentwicklung Eisenoxyd fallen lassen. Die Ferroverbindungen sind isomorph mit den analogen des Calciums, Magnesiums, Mangans, Zinks, aber auch des Kobalts und Nickels.

Das Nickelion ist grünfarbig, das Kobaltoion rot, so daß ähnlich den anderen Zwillingselementen, den roten Neodym- und den grünen Praseodymsalzen farblose Mischlösungen der komplementärfarbigen beiden Salze erhalten werden können. Nickelsalze sind ziemlich giftig und bewirken Erbrechen, wie andere giftige Metallsalze. Das wasserfreie Kobaltchlorür sieht wie das undissoziierte Salz blau aus, und die unsichtbaren rosafarbenen Schriftzüge, die mit einer verdünnten roten Lösung als Tinte auf gleichfarbigem Papier erhalten werden, lassen sich beim Anwärmen durch Blaufärbung erkennen: Sympathetische Tinte. Der Nickelkomplex mit Ammoniak $Ni(NH_3)_4SO_4$ hat die analoge Zusammensetzung und die tiefdunkelblaue Farbe des Kupferkomplexes. Die Kobaltikomplexe sind sehr wechselfarbig.

Die Sulfide der Eisengruppe von der Formel $R^{II}S$ sind schwarz. In der Natur findet sich außerdem das Disulfid des Eisens, der Eisenkies FeS_2, der aus Schwefeleisen FeS mit Schwefel bei 70° auch synthetisch entsteht. Das Kobalt und Nickel findet sich natürlich als Arsenid, Speiskobalt $CoAs_2$ und Kupfernickel NiAs, letzteres wegen seines kupferartigen Aussehens so genannt; der mittelalterliche Name Nickel hat die gleiche Bedeutung wie Kobold. Die Sulfide fallen aus saurer Lösung nicht aus, weil ihre Löslichkeit nicht gering genug ist und infolge der geringen Konzentration der Lösung an Schwefelion bei Gegenwart von Säure durch Schwefelwasserstoffgas nicht überschritten wird. Durch Alkalisulfide aber ist es fällbar, doch lösen sich die einmal gefällten Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts in verdünnter Säure nicht mehr auf, vielleicht infolge Polymerisation zu unlöslichem $(NiS)_x$ bzw. $(CoS)_x$.

Nach dem Rösten der natürlichen Sulfide werden die erhaltenen Oxyde zur Metalldarstellung mit Kohle reduziert, natürliche Silikate, wie der Garnierit, ein Nickelsilikat, mit basischen Zuschlägen zur Schlackebildung als Schutz vor der Oxydation. In dem wichtigen Hochofenprozeß wird zur Eisendarstellung das so gewonnene oder das natürliche Oxyd als geschmolzenes Gußeisen ausgebracht, das bis zu 5% Kohlenstoff enthält, zumeist als Graphit, im grauen Roheisen durch langsame Ausscheidung gelösten Kohlenstoffs entstanden, oder chemisch gebunden als Eisencarbid oder Cementit Fe_3C, besonders bei Gegenwart von viel Mangan, im weißen Roheisen. Reines kohlenstofffreies Eisen wird durch Reduktion aus Oxyd mit Aluminium gewonnen, oder mit Wasserstoff, wodurch sich bei niedriger Temperatur das Metall in sehr

Metallurgie des Eisens.

feiner Verteilung bildet, das infolgedessen an der Luft schnell unter Erglühen sich oxydiert: pyrophorisches Eisen. Auch elektrolytisch kathodisch erhält man aus neutraler Ferrosulfatlösung reines metallisches Eisen. Es ist schneller magnetisierbar als kohlenstoffhaltiges und bietet daher für den Bau der Elektromotore Vorteil. Auch metallisches Kobalt und Nickel ist magnetisch, wenn auch schwächer als Eisen. Ihr spez. Gewicht, fast 9, ist höher als das des Eisens, 7,84, ihr Schmelzpunkt etwas niedriger, etwa 1500°.

Eisensorten. Eisen schmilzt bei 1600°, erweicht aber schon bei 600° und ist daher zu schweißen und formfähig durch Schmieden, wenn es nicht mehr als 0,5% Kohlenstoff enthält — Ferrit —. Bei größerem Gehalt, bis zu 2,3%, sinkt der Schmelzpunkt auf etwa 1400 bis 1200°, und beim Abschrecken der Schmelze erhält man gehärtetes Eisen, den glasharten Stahl, eine kristallisierbare feste Lösung von Ferrit und Cementit in wechselnden Mengen. Beim erneuten Erhitzen, dem „Anlassen", wird die Umwandlung in das bei niedriger Temperatur beständigere System der beiden getrennten Komponenten beschleunigt und dadurch der Härtegrad vermindert. Aus der Dicke der Oxydschicht aber, die durch Anlauffarben dünner Blättchen erkennbar ist und von der Anlaßzeit abhängt, wird auf den Umwandlungs- und damit auf den Härtegrad geschlossen. Die dünnste Oxydschicht, welche das violette Licht absorbiert, also blaßgelb ist, zeigt die größte Härte an, die geeignet ist für Eisenbearbeitung, die blaue Oberflächenfarbe des Stahls die für Holz passende Härte. Bei langsamer Abkühlung von Eisen mit 0,8 bis 1% Kohlenstoff erhält man unterhalb 690° in der erweichenden Masse ein Eutektikum aus Cementit und Ferrit, den Perlit, dem infolge seiner Homogenität größte Festigkeit zukommt, einen ungehärteten Stahl.

Das graue Gußeisen ist leichtflüssig oberhalb 1000° und daher gießbar, aber durch die heterogene Graphitabscheidung ohne großen Widerstand gegen Zug und Durchbiegung. Zur gewünschten Entkohlung zwecks Stahl- und Schmiedeeisenerzeugung wird weißes manganhaltiges Gußeisen benutzt, indem im Konverter Luft durch die glühende Masse gepreßt wird, eventl. unter Zusatz von andern Metallen, bis der Flußstahl oder das Flußeisen die gewünschte Zusammensetzung hat: Bessemer-Verfahren.

Ein selbst kleiner Phosphorgehalt macht das Eisen kaltbrüchig, Schwefel macht es warmbrüchig. Zu ihrer Entfernung wird der Konverter mit einem basischen kalkhaltigen Futter ausgekleidet (Thomas-Gilchrist), das den Phosphor nach seiner Oxydation als tertiäres basisches Phosphat aufnimmt, die Thomasschlacke, die gemahlen, aber unaufgeschlossen als Düngemittel für sauren, insbesondere kieselsäurereichen Boden, Verwendung findet. Nach dem Siemens-Martin-Verfahren wird Stahl durch Kombination von kohlenstoffreichem Gußeisen und kohlenstoffarmen Schmiedeeisenabfällen hergestellt, nach einem weiteren Verfahren auch durch Einverleiben von Kohlenstoff in festes Schmiedeeisen während langer Erhitzung — Zement- oder Temperstahl — mit nachfolgendem Durchschmelzen in Tiegeln.

Rosten des Eisens. Die leichte Oxydierbarkeit des Eisens bedingt sein Rosten, nicht durch Wasser allein, auch nicht in trockner Luft, wohl aber durch kombinierte

indirekte Autoxydation: $Fe + 2\,OH\,.\,H + O_2 = Fe(OH)_2 + H_2O_2$, wobei das primäre Hydroperoxyd das Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxyd schnell weiteroxydiert. Dieser Vorgang wird durch Säure, auch durch die Kohlensäure der Luft beschleunigt, und daher wie zu erwarten, durch verdünntes Alkali behindert, durch sehr konzentriertes Alkali aber, welches Eisen unter Ferratbildung angreift, wieder begünstigt. Durch einen Überzug mit Zink wird das Rosten wirksam verhindert, indem das Zinkcarbonat auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet, die nicht wie der Eisenrost durch wechselnden Wassergehalt des Oxyds bei geänderter Luftfeuchtigkeit die Oberfläche ändert, also keine Risse in derselben entstehen läßt, die der feuchten Luft von neuem Zutritt gewähren würden. Bei Verletzung der Oberfläche aber wirkt das unedlere Zink, z. B. in Wasser als Elektrolyten, als unedlere Lösungselektrode gegen das edlere Eisen. In diesem galvanischen Element des „galvanisierten" Eisens wird also nicht etwa das Rosten des Eisens durch den Überzug noch beschleunigt, wie das der metallische Zinnüberzug im Weißblech bewirkt, der bei Verletzung der Oberfläche als edlere Elektrode des entstehenden Elements den Rostprozeß des unedleren geradezu fördert. Der Zinnüberzug gestattet dagegen die Verwendung des Eisens für Kochzwecke, z. B. in Konservenbüchsen mit schwachsaurem Inhalt, dem weder Eisen noch insbesondere Zink widerstehen würden.

Kobalt rostet nicht, auch Nickel nicht, was seine Verwendung als Schmuck und Ziermetall anstatt des billigeren Eisens bedingt, das oft galvanisch deshalb mit einer Vernicklung überzogen wird. Als Zusatz zum Schmiedeeisen und Stahl bewirkt es leichtere Verarbeitung und größere Elastizität; mit Chrom zusammen erhöht es die Härte der Panzerplatten beträchtlich. Die schöne Nickelfarbe tritt überdies in Legierungen stark hervor, so daß selbst 75% Kupfer (in den deutschen Nickelmünzen) sie nicht beeinträchtigen.

Carbonyle.

Eine gemeinsame Reaktion beider Metalle, des Eisens und Nickels, ist die Bildung der Carbonyle mit Kohlenoxyd. Das Eisencarbonyl $Fe(CO)_5$ entsteht aus den Komponenten nur sehr langsam als flüchtige Verbindung. Es bildet sich daher dauernd im Leuchtgas durch die eisernen Leitungsröhren und schwächt allmählich durch den auf den Glühkörpern des Auerlichts gebildeten Eisenoxydüberzug deren Leuchtkraft.

Von der Bildung des gasförmigen Nickelcarbonyls $Ni(CO)_4$, das sich mit genügender Geschwindigkeit schon bei 30° bildet und oberhalb 60° wieder in seine Komponenten dissoziiert, hatte man die leichte Ausbeutung von Erzen mit geringen Nickelmengen erhofft. Doch zersetzt sich Kohlenoxyd unterhalb 1000° als die unbeständige Mittelstufe in die Seitenstufen Kohle und Kohlendioxyd: $2\,CO = C + CO_2$, wobei für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht herrscht, das unterhalb 400° zur quantitativen Zersetzung führt, soweit die bei niedriger Temperatur herrschende geringe Geschwindigkeit sich genügend beschleunigen läßt. Nickel ist nun leider ein Katalysator, der dies bewirkt, so daß ein großer Teil des angewandten Kohlenoxyds bei diesem Prozeß ungenutzt zersetzt, der Prozeß dadurch technisch unmöglich wird.

Literatur.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von Krüss, ist seit 1892 (Leipzig und Hamburg) die äußere Zusammenfassung anorganisch-chemischer Forschung, deren Abhandlungen aber sich ebenso sehr zerstreut in anderen Zeitschriften finden, besonders in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin, in der Zeitschrift für Elektrochemie, Halle, für physikalische Chemie, Leipzig, dem Journal für praktische Chemie und in Liebigs Annalen, der Zeitschr. f. angew. Chemie, ebenfalls in Leipzig, der Zeitschrift für Kolloidchemie in Dresden und der Chemikerzeitung in Cöthen. Analytisch-chemische Abhandlungen finden sich in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.

Große vielbändige Handbücher für anorganische Chemie, wie das von Gmelin-Kraut, in 7. Auflage seit 1907 neu herausgegeben von Friedheim und später von Peters, oder das von Dammer, ergänzt bis zum Jahre 1902, oder das noch unvollendete von Abegg und Auerbach seit 1905, sammeln die Literatur, da umfassende Lehrbücher, wie die ältern von Berzelius, in letzter Auflage 1844, Roscoe-Schorlemmer 1885—1901 und Graham-Otto-Michaelis, 1885 bis 1889, doch nicht das Riesenmaterial einheitlich mehr zu vermitteln vermögen. Ein zusammenfassendes Lexikon der anorganischen Verbindungen von Hoffmann ist zurzeit im Erscheinen begriffen und will als Nachschlageregister die Auffindung auch der komplizierten Verbindungen erleichtern, wie das für die organischen Verbindungen ein analoges Lexikon von M. M. Richter tut.

Kürzere ausgezeichnete Lehrbücher sind: die Grundlinien der anorganischen Chemie von Wilh. Ostwald in dritter Auflage von 1912, das von A. F. Holleman in zehnter Auflage von 1912, das von E. Erdmann in fünfter Auflage 1910, eines von Ramsay von 1906, von A. Smith-Stern in zweiter Auflage von 1912 oder das von V. v. Richter von 1910.

Die analytische Chemie wird gelehrt durch die alten klassischen ausführlichen Lehrbücher von Heinrich Rose, ergänzt von Finkener und das von R. Fresenius, auch durch die Lehrbücher der Mineralanalyse von Fr. Wöhler und Rammelsberg, sowie das der Maßanalyse von Mohr. Modern sind die analytischen Lehrbücher von Classen, besonders aber das vielbenutzte von Treadwell, das in regelmäßiger Neuausgabe erscheint. Dazu kommen analytische Monographien, herausgegeben von Margosches, mit Zusammenfassungen großer Gebiete. Als Referatenblatt für die reichliche periodische Literatur experimenteller Forschung wirkt hier wie für die gesamte Chemie das Chemische Zentralblatt, Berlin, mit jährlich vier dicken Bänden.

VIERTER ABSCHNITT.

ORGANISCHE CHEMIE.

Von O. Wallach.

Die in beispiellos schneller Entwicklung gezeitigten Errungenschaften von Physik und Chemie, namentlich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, haben der äußeren Kultur unserer Zeit nach manchen Richtungen ein ganz eigenes Gepräge gegeben. Diese Entwicklung hat neue Kulturwerte geschaffen, welche die Gewohnheiten der Menschen beeinflussen, sie hat früher nicht gekannte Lebensbedürfnisse geweckt, auf deren Befriedigung heute kein Kulturvolk mehr verzichten mag, sie hat vor allen Dingen in ungeahnter Weise die Wechselbeziehungen aller Völker der Erde erleichtert und damit vervielfältigt.

Auch die wunderbare Entfaltung der organischen Chemie während dieser Epoche hat an jenen Umwälzungen einen erheblichen, obgleich vielleicht weniger unmittelbar in die Augen springenden Anteil.

Was der organischen Chemie die große allgemeine Bedeutung unter den naturwissenschaftlichen Fächern verschafft, ist der bestimmende Einfluß, den ihre Entwicklung auf die theoretischen Vorstellungen ausgeübt hat, die wir bezüglich der inneren Konstitution der Materie gewonnen haben. Der größte Fortschritt, der in dieser Hinsicht überhaupt seit der Konzeption der atomistischen Auffassung der Materie durch die alten Philosophen von der Wissenschaft erreicht wurde, basiert wesentlich mit auf den Errungenschaften der organischen Chemie.

Indem man ein scharf umschriebenes Bild sowohl von der Art der Verknüpfung der Atome in den Kohlenstoffverbindungen gewann, als auch von ihrer gegenseitigen Lagerung im Raum, empfing gleichzeitig die experimentelle Forschung einen starken Impuls. Es begann eine schöpferische Tätigkeit, welche zur Darstellung einer unbegrenzten Reihe neuer Substanzarten den Weg bahnte. Dabei zeigte sich, daß das in der theoretischen Vorstellung gewonnene Bild vom Bau der organischen Verbindungen der Wirklichkeit so sehr entspricht, daß die kühnsten Entwürfe zum Hervorbringen komplizierter Atomkombinationen sich schon haben realisieren lassen.

Diese Erfolge erscheinen um so bedeutsamer, wenn man berücksichtigt, daß die organische Chemie den bei weitem jüngsten Zweig der Chemie überhaupt vorstellt.

Kenntnis organischer Verbindungen in alter Zeit.

Wohl definierte organische Stoffe kennt man allerdings seit ältester Zeit. Bereits der Beobachtung der Naturvölker mußte es sich aufdrängen, daß in den Naturprodukten sich vielfach eigenartige Stoffe von ausgeprägtem Charakter

finden. Die zucker-, stärke-, fett-, eiweißhaltigen Nahrungsmittel mußten ihre verschiedenen Merkmale offenbaren, die stark (z. B. sauer oder bitter) schmeckenden organischen Pflanzenstoffe konnten ebensowenig der Aufmerksamkeit entgehen, wie die auffallend riechenden Substanzen, die man heute unter dem Sammelnamen der ätherischen Öle zusammenfaßt. So sind denn sehr frühzeitig wichtige organische Stoffe aus Naturprodukten isoliert worden, z. B. der Traubenzucker aus dem Honig und den Trauben, ebenso die Stärke aus Pflanzen. Als Produkt der natürlichen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten lernte man den Alkohol sich nutzbar machen, ebenso den Essig als Umwandlungsprodukt des Alkohols. Die Essigsäure ist seit undenklichen Zeiten bekannt, ebenso wie die Kenntnis von Kampfer, von Terpentin, Benzoesäure und vielen anderen organischen Verbindungen wohl in prähistorische Zeiten zurückverlegt werden darf.

Mit diesen Stoffen wußte man sich aber im Anbeginn nicht anders abzufinden, als daß man die Verschiedenheit der von der organischen und der unorganischen Natur produzierten Substanzen betonte. Auch zu der Zeit als die Chemie aus dem Stadium der Empirie sich herauszuheben und eine Wissenschaft zu werden begann, wurde es zunächst nicht viel anders. Stahl (1660—1734), der Urheber der ersten chemischen Theorie (der Phlogistontheorie), definierte: in den mineralischen chemischen Substanzen herrsche das erdige, in den vegetabilischen und animalischen das brennbare Prinzip (Phlogiston) vor.

Die richtige Erkenntnis, wodurch die Eigenart der organischen Substanzen bedingt wird, brachte erst die mit Lavoisier anbrechende Epoche der analytischen Chemie. Sobald man deren Methoden auf die organischen Stoffe anzuwenden lernte, erkannte man, daß es die Anwesenheit des Elements Kohlenstoff ist, die ihnen ihr besonderes Gepräge verleiht, u. a. ihre Fähigkeit leicht zu „verbrennen". In der Folge durfte daher die organische Chemie auch als Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet werden.

Bestandteile der organischen Stoffe.

Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen hatte weiter zur Voraussetzung, daß zuverlässige qualitative und quantitative Methoden zur Bestimmung der in den organischen Stoffen sich findenden Bestandteile zu Gebote standen. Lavoisier hat hier, wie auf so vielen anderen Gebieten der Chemie, Bahnbrechendes geleistet. Neben Kohlenstoff wiesen die jener Zeit überhaupt nur bekannten, natürlichen, spezifisch organischen Verbindungen ausnahmslos Gehalt an Wasserstoff auf, die Mehrzahl außerdem Sauerstoff, viele Stickstoff. Andere Elemente (wie Schwefel, Phosphor) fanden sich verhältnismäßig selten in organischen Naturprodukten vor. Erst die spätere synthetische Chemie hat den Beweis geführt, daß fast alle Elemente befähigt sind, in Kohlenstoffverbindungen einzutreten. Die Aufgabe war also, Methoden zu erfinden, um zunächst die wichtigsten und für die organischen Stoffe charakteristischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht nur qualitativ

nachweisen, sondern auch quantitativ bestimmen zu können. Lavoisier versuchte als erster für Kohlenstoff und Wasserstoff diese Aufgabe durch Anwendung folgenden Prinzips zu lösen. Er führte seine Analysen (1784—1789) so aus, daß die gewogene Substanzenmenge in einem gegebenen Volum reinen Sauerstoffgases verbrannt und dann das Volum der entstandenen Kohlensäure bestimmt wurde. Die Volumina wurden in Gewicht umgerechnet. Den Wasserstoffgehalt konnte man dann in der Weise durch Rechnung finden, daß das Gewicht der verbrannten Substanz plus dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes und abzüglich des Gewichtes der entstandenen Kohlensäure das Gewicht des bei der Verbrennung entstandenen Wassers ergeben mußte. Diese Methode war experimentell schwierig zu handhaben, überhaupt nur für leicht verbrennliche Substanzen benutzbar und ungenau, selbst in den Händen des genialen Erfinders. Nichtsdestoweniger hat sie wichtige Dienste geleistet, bis 1810 Gay Lussac und Thénard ein anderes Prinzip der Analyse zur Geltung brachten, das Lavoisier schon vorgeschwebt und das auch Berzelius bereits praktisch erprobt hatte, nämlich das, die Verbrennung der organischen Stoffe nicht durch freien Sauerstoff zu bewirken, sondern durch leicht Sauerstoff abgebende, sauerstoffhaltige Substanzen. Als solche kamen Metalloxyde (Quecksilberoxyd, Mennige) in Betracht und Kaliumchlorat. Gay Lussac und Thénard mischten die gewogene zu verbrennende Substanz mit Kaliumchlorat und ließen das in Pillenform gebrachte Gemisch in eine aufrecht stehende, unten erhitzte Glasröhre fallen, die oben mit einem geeigneten zum Auffangen der Verbrennungsprodukte bestimmten Verschluß versehen war. In der Röhre vollzog sich die Verbrennung explosionsartig. Um letzteres zu vermeiden, mischte Berzelius das Chlorat mit Kochsalz und führte die Verbrennung in horizontal liegender Röhre aus. Er kam außerdem zu dem Fortschritt, die Menge des bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstandenen Wassers nicht wie Lavoisier indirekt, sondern direkt dadurch zu bestimmen, daß die Gewichtszunahme eines mit Calciumchlorid (als Wasser bindendem Mittel) gefüllten Rohres ermittelt wurde, in dem die Absorption des Wassers sich vollzog. Trotz dieser Verbesserungen blieb die Analyse organischer Substanzen eine sehr schwierige, zeitraubende und dabei nicht besonders zuverlässige Operation, deren mehr oder weniger gutes Gelingen von der Geschicklichkeit des jeweiligen Experimentators in hohem Grade abhängig war. So konnte man, als der erste Fall von Isomerie (vgl. S. 35 u. S. 208) bei den chemischen Untersuchungen der Kohlenstoffverbindungen in die Erscheinung trat, heftig darüber streiten, ob die Ermittlung gleicher Zusammensetzung für zwei ganz verschiedene Substanzen sich nicht einfach auf einen Analysenirrtum zurückführen lasse.

Quantitative Analyse.

Es ist Liebigs Verdienst, die Technik der Analyse organischer Verbindungen so vervollkommnet und dabei in so einfache Form gebracht zu haben, daß sie sichere Resultate gibt und doch leicht von jedem Chemiker gehandhabt werden kann. Erst dieser Erfolg hat es ermöglicht, daß die wissenschaftlichen Untersuchungen organischer Substanzen schnelle und sichere Fortschritte machen konnten.

Liebig verbrannte die gewogene Substanz in einem mit Kupferoxyd (als Sauerstoffüberträger) gefüllten Rohr, dem zur Aufnahme der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, ein gewogener mit Calciumchlorid gefüllter, und daran schließend ein mit Kalilauge gefüllter Apparat vorgelegt wurde. Ein Luft- oder Sauerstoffstrom wurde zum Schluß der Operation durch die Röhre geleitet, um die Verbrennung zu vervollständigen und die Verbrennungsgase aus der Röhre quantitativ den vorgeschalteten Absorptionsgefäßen zuzuführen.

An der Ausführung der analytischen Methoden zur Stickstoffbestimmung haben sich außer Liebig namentlich Bunsen und Dumas beteiligt, soweit es sich um die quantitative Abscheidung des Elementes als solchen handelte, während Will und Varrentrap zeigten, daß man in vielen Fällen den Stickstoffgehalt der Substanzen dadurch bestimmen kann, daß man sie mit Alkali (Natronkalk) erhitzt. Dabei geht der Stickstoff in Ammoniak über, für dessen quantitative Bestimmung mehrere Methoden zu Gebote stehen.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, nach der Liebigschen Methode, der sog. „Verbrennungs- oder Elementaranalyse", hat im Lauf der Zeit kleine Variationen erfahren, ohne daß das zugrundeliegende Prinzip hat verlassen werden müssen. Die Anwendung von Platin als Sauerstoffüberträger, wie sie von Kopffer und von Dennstedt ausgebildet ist, bietet in mancher Beziehung Vorteile, hat das alte Liebigsche Verfahren aber bis jetzt nicht zu verdrängen vermocht. Ähnlich kann man von neueren Methoden der Stickstoffbestimmung, wie von der nach Kjeldahl, welche auf der Überführbarkeit des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak durch konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruht, nicht sagen, daß sie eine so fundamentale Förderung des analytischen Könnens bedeuten, wie die durch Liebig geschaffenen Verbesserungen. Was der organischen Chemie allerdings bis heute noch mangelt, ist eine einigermaßen leicht ausführbare direkte Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen, dessen Menge, nach quantitativer Bestimmung der anderen Elemente, nur durch Feststellung des vorhandenen Defizits erschlossen wird.

Bestimmung der Molekulargröße.

Die Anwendung der angedeuteten Methoden zur Analyse organischer Stoffe gibt Auskunft über den Prozentgehalt, in welchem sie die einzelnen Bestandteile enthalten, nicht aber über die Molekulargröße, d. h. über die Anzahl der Atome, welche die Verbindung umfaßt. Das Acetylen C_2H_2 hat dieselbe Zusammensetzung wie das Benzol C_6H_6, d. h. die Verbindungen stehen im Verhältnis der Polymerie. Das kann aber auf Grund der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung natürlich nicht gefunden werden. Ebensowenig gestattet die Analyse der Essigsäure einen Schluß darauf, ob der Säure die Formel CH_2O oder $C_2H_4O_2$ oder $C_3H_6O_3$ usw. zugeschrieben werden muß.

Um zur Aufstellung einer richtigen Formel für eine organische Verbindung zu gelangen, genügte es also nicht, im Besitz guter analytischer Methoden für Bestimmung der einzelnen Elemente zu sein, aus denen sie sich aufbaut. Es mußte vielmehr auch die Methodik zur Bestimmung der Molekulargrößen ausgebildet werden. Von den verschiedenen diesem Zweck dienenden Verfahren

hat keines die Entwicklung der organischen Chemie so sehr gefördert als das, die Molekulargröße durch Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe einer Substanz zu ermitteln. Die Anwendung dieses Verfahrens hatte zur Voraussetzung, daß die Richtigkeit der von Avogadro im Jahre 1811 zuerst aufgestellten Hypothese erkannt wurde, welche aussagt, daß in gleichen Räumen von Gasen (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleich viel Moleküle enthalten sind (vgl. S. 36). Cannizzaro hat das Verdienst, ein Vorfechter für die Anerkennung der Avogadroschen Regel seitens der Chemiker gewesen zu sein. Gerade die organische Chemie konnte aus der Anwendung jenes Prinzips ganz besonders großen Vorteil ziehen, weil eine so große Anzahl Kohlenstoffverbindungen bei relativ niederer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. So wurden den Chemikern die Gas- und Dampfdichtebestimmungen ein wesentliches Hilfsmittel zur Feststellung der chemischen Formel einer organischen Substanz.

Praktisch standen anfangs zwei experimentelle Methoden zu Gebote, die von Gay Lussac und die von Dumas herrührende. Gay Lussac geht von einer gewogenen Menge Substanz aus und bestimmt das Volum, welches sie nach der Vergasung einnimmt. Dumas benutzt ein Gefäß von bekanntem Volum und bestimmt das Gewicht der Dämpfe der Substanz, welche dies Volum ausfüllen. Beide Methoden haben später Verbesserungen erfahren, die ihre Anwendbarkeit erhöhten und bequemer machten.

A. W. Hofmann verbesserte die Gay Lussacsche Methode, indem er die Vergasung der Substanzen nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern in der Barometerleere vornahm, wodurch die Vergasung erheblich erleichtert wird. Victor Meyer änderte das Prinzip für die Laboratoriumspraxis dahin ab, daß er nicht direkt das Volum des vergasten Stoffes zur Messung brachte, sondern das Volum der durch die Substanzvergasung verdrängten Luft.

Diese Methoden, welche, wie gesagt, die größten Dienste geleistet haben, um die richtige Molekularformel zu ermitteln, haben in der Neuzeit eine weitere wichtige Ergänzung in den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung gefunden, welche auf dem Prinzip der Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung und dem der Siedepunktserhöhung beruhen. Eine Besprechung dieser Methoden, welche man an anderer Stelle dieses Werkes finden wird, würde hier zu weit führen. Es muß genügen zu erwähnen, daß diese Methoden es erlauben, die Molekulargröße auch solcher Körper festzulegen, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, sofern sie sich nur in geeigneten Lösungsmitteln in kleiner Menge auflösbar erweisen.

So sind in der Spanne des letzten Jahrhunderts nach und nach alle Bedingungen vollständig erfüllt worden, um die Aufstellung einer zuverlässigen Bruttoformel (der sog. empirischen Formel) einer organischen Verbindung zu ermöglichen, und es ist nun zu erörtern, wie man dazu gelangt ist allmählich einen Einblick in den innern Bau der organischen Moleküle zu erhalten, und schließlich für organische Verbindungen eine sog. rationelle Konstitutionsformel aufzustellen.

Erste Einblicke in den inneren Bau der Kohlenstoffverbindungen.

Den ersten Einblick in den Bau der Kohlenstoffverbindungen erhielt man in einer Weise, die man in gewissem Sinne auch als älteste analytische Methode bezeichnen kann. Man brachte die Substanzen durch Erhitzen auf hohe Temperatur zum Zerfall (zur Dissoziation, wie wir heute sagen) und schloß aus den gewonnenen Produkten der „trockenen Destillation" auf die Natur des Ausgangsstoffes. Das ursprünglich rohe und systemlose Verfahren wurde in der Folge erheblich verfeinert und führte zu einer Methodik des planmäßigen Abbaus. D. h. durch die schrittweise Zerlegung eines Moleküls in einfachere Komplexe suchte man sich über den Zusammenhang seiner Bestandteile zu unterrichten. Der Fortschritt der Untersuchungsmethode läßt sich durch ein wohl auch sonst schon gebrauchtes Bild ziemlich zutreffend erläutern. Wenn man von dem Situationsplan und der Einrichtung eines weitläufigen Gebäudes ein Bild erhalten will, wird das nur in höchst unvollkommenem Maße gelingen, wenn man das Gebäude durch Anwendung roher Gewalt zum Zusammenbruch bringt und dann aus den Trümmern Schlüsse auf den ursprünglichen Zusammenhang des Baues zu ziehen sucht. Man wird aber zu sicherem Ziele gelangen, wenn man vom Dach beginnend schrittweise das Gebäude abträgt und sich so in alle Einzelheiten der Einrichtung vom Dach bis zu den Fundamenten einen Einblick verschafft. Die Entwicklung dieser Methodik des Abbaus organischer Verbindungen und der Feststellung der — wenn man, um im Bild zu bleiben, so sagen darf — eigenartigen „Einrichtungen" eines Moleküls hat im Lauf der Zeit einen so hohen Grad von Vervollkommnung erreicht, daß die diesbezüglichen Untersuchungen mit ähnlicher Sicherheit gehandhabt werden können, wie etwa der analytische Gang zur Auffindung der Elemente in einer unorganischen Substanz. Damit ist die Kenntnis der Natur der organischen Verbindungen mächtig gefördert. Davon, daß dem Abbau der künstliche Wiederaufbau (die „Synthese" der Verbindungen aus den gewonnenen Bruchstücken) zur Seite getreten ist, und von der besonderen Bedeutung dieser Tatsache wird nachher die Rede sein. Zunächst mag auf die Konsequenzen, die man aus den Arbeiten über die chemischen Metamorphosen und speziell den Abbau organischer Verbindungen ziehen kann, hingewiesen werden.

Als einfaches und leicht verständliches Beispiel dafür, wie sich die chemischen Schlußfolgerungen bezüglich des Baues einer Verbindung gestalten, mag das der Essigsäure herangezogen werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führen zu der Formel $C_2H_4O_2$; d. h. die Essigsäure enthält 2 Kohlenstoff-, 2 Sauerstoff- und 4 Wasserstoffatome. Aus einer großen Reihe chemischer Umsetzungen, denen man die Essigsäure unterwerfen kann, folgt, daß in der Essigsäure ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom in derselben Weise verknüpft enthalten sind, wie im Wasser, daß sie also die OH- (Hydroxyl-) Gruppe enthält. Diese Gruppe läßt sich z. B. (mit Hilfe von Chlorphosphor) gegen Chlor austauschen, man kommt dann zum Essigsäurechlorid C_2H_3OCl, das in Berührung mit Wasser unter Salzsäureentbindung wieder zu Essigsäure wird: $C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_3O \,.\, OH + HCl$. Diese Reaktionsfolge beweist, daß die Essigsäure Hydroxyl enthält. Auf der anderen Seite zerfällt,

wie in einer für die Geschichte der organischen Chemie wichtigen Arbeit Kolbe gezeigt hat, die Essigsäure (bzw. deren Salze) unter Wasseraufnahme (hydrolytisch) leicht in Kohlensäure und Grubengas (Methan), woraus hervorgeht, daß die Säure sich aus den Bestandteilen des Methans und der Kohlensäure aufbaut, was in der Formel CH_3COOH zum Ausdruck kommt, während der zuletzt angeführte Vorgang sich durch die Symbole klarlegen läßt:

$$CH_3COOH = CH_4 + CO_3H_2$$
$$+ \quad H \qquad OH \quad \text{Methan} \quad \text{Kohlensäure.}$$

So hat man eine Vorstellung vom Bau (der Konstitution) der Essigsäure gewonnen und zugleich auch davon, daß die H-Atome in ihrem Molekül in verschiedener Art verknüpft sind, nämlich z. T. mit O (wie im Wasser), z. T. mit C (wie im Kohlenwasserstoff).

Nun zeigt sich, daß alle einfachen organischen Säuren in bezug auf ihr Zerfallen beim Abbau sich genau wie Essigsäure verhalten, d. h. sie lassen sich in Kohlensäure und einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoff spalten, woraus man zu schließen hat: die organischen Säuren setzen sich aus einer Kohlenwasserstoff- plus einer Kohlensäuregruppe zusammen. Ganz sicher begründet erscheint dem Chemiker eine so auf analytischem Wege gewonnene Anschauung aber, wie schon bemerkt, immer erst dann, wenn eine synthetische Methode gefunden ist, die den Aufbau einer Verbindung aus den gewonnenen Spaltungsstücken ermöglicht.

Es leuchtet ein, daß bei einfachen, d. h. nur wenige Kohlenstoff- und andere Atome enthaltenden Verbindungen die Ermittlung, welcher Art ihre Verbindungsbestandteile sind, eine verhältnismäßig einfache Aufgabe sein kann, daß aber bei kompliziert zusammengesetzten Molekülen die Schlüsse, welche man aus den gewonnenen Abbauprodukten auf deren ursprünglichen Zusammenhang zu ziehen vermag, zu weniger eindeutigen Resultaten werden führen können, wie es in dem angeführten einfachen Schulbeispiel hinsichtlich des Baues der Essigsäure der Fall ist. Daher kommt es, daß, wenn man auch über den inneren Bau einer bedeutenden Anzahl natürlich vorkommender organischer Verbindungen, wie z. B. den der Zuckerarten, der Fette, des Alizarin-, des Indigofarbstoffes und vieler anderer, sich eine ganz klare Vorstellung hat machen können, die dann stets den in die Augen fallenden Erfolg der künstlichen Darstellung dieser Stoffe im Gefolge hatte, es doch immer noch wichtige organische Produkte gibt, die, trotz aller darauf verwandter Mühe, ihr inneres Gefüge dem Blick des Chemikers noch nicht ausreichend enthüllt haben. Zu diesen gehören z. B. eine Reihe von Pflanzenbasen und die besonders kompliziert zusammengesetzten Repräsentanten der zahlreichen Protein- oder Eiweißstoffe.

Systematische Methoden, um den Zusammenhang der Bestandteile eines Moleküls zu ermitteln.

Welche einfachen Verbindungsgruppen eine Substanz enthält, läßt sich durch die Methodik der Umformung (Metamorphose) verhältnismäßig sehr leicht feststellen, nachdem an zahlreichen Beispielen das Verhalten einer Verbindungsgruppe, wie z. B. der Wasser-, der Schwefelwasserstoff-, der Ammoniak-, der Kohlensäuregruppe, einmal sichergestellt ist.

Um den näheren Zusammenhang der einzelnen Bestandteile im Molekül zu ermitteln, dienen eben die verschiedenen Methoden des Abbaues.

Unter diesen spielen die folgenden eine besonders wichtige Rolle. Zunächst die Methode der Spaltung eines Moleküls in einfachere Bestandteile unter Wasseraufnahme (Methode der Hydrolyse oder hydrolytische Spaltung). Z. B. zerfallen viele, verbreitet in Pflanzen vorkommende Stoffe (u. a. bei Gegenwart verdünnter Säuren oder von Fermenten) in Traubenzucker und einen anderen Bestandteil. Von diesen Stoffen, den sog. Glycosiden, muß also angenommen werden, daß sie alle in ihrem Molekül Zucker als Bestandteil enthalten. So hat man sich schon frühzeitig (Liebig und Wöhler 1832) von dem Bau eines der bekanntesten Glycoside, dem in den bittern Mandeln enthaltenen Amygdalin, Rechenschaft zu geben vermocht. Dieser weiße, geruchlose Stoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}NO_{11}$ zerfällt unter Wasseraufnahme glatt in 2 Mol. Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6\,(\text{Zucker}) + C_7H_6O + CNH$$

damit war seine Natur klargestellt.

Ähnlich hat man die Natur der Fette erschlossen, für die Chevreul in einer wichtigen Untersuchung feststellte, daß sie sich unter Wasseraufnahme in Glycerin und Fettsäuren (Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure usw.) spalten lassen, wodurch ihr Bau als sogenannte Ester des Glycerins klargestellt war.

Ein weiteres einfaches Beispiel dafür, wie die Hydrolyse einen Einblick in die Natur einer Verbindung zu gewinnen gestattet, ist der Zerfall des Harnstoffes (dieses wichtigen im Harn enthaltenen Stoffwechselproduktes) unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Ammoniak. Dieser Prozeß, der in der chemischen Gleichung $CO\,N_2H_4$ (Harnstoff) $+ H_2O = CO_2 + 2\,NH_3$ zum Ausdruck kommt, macht es deutlich, daß der Harnstoff aus den beiden Komponenten Kohlensäure und Ammoniak sich aufbaut, was durch seine Synthese aus diesen Komponenten leicht als richtig bestätigt werden kann.

Davon, daß der Zerfall bei höherer Temperatur (Dissoziation) eventuell darüber aufzuklären vermag, welche näheren Bestandteile ein Stoff enthält, war schon die Rede. Neben dem Beispiel der Essigsäure mag noch angeführt werden das Entstehen von Anilin aus Indigo.

Um den näheren Zusammenhalt der Kohlenstoffatome im Molekül zu ermitteln, hat sich als von viel sicherer und besserer Anwendbarkeit als der Zerfall bei hoher Temperatur die Methodik der Spaltung der Moleküle durch gemäßigte Oxydation (der oxydative Abbau) erwiesen, namentlich nachdem die Gesetzmäßigkeiten erkannt waren, nach denen die Abspaltung kohlenstoffhaltiger Gruppen aus einer organischen Verbindung unter dem Einfluß bestimmter Oxydationsmittel (wie Chromsäure und Kaliumpermanganat) erfolgt. So ist die Anwendung der Oxydationsmethode nicht nur ein Mittel geworden, um z. B. die verschiedenen Arten von Alkoholen leicht und sicher zu unterscheiden, weil unter dem Einfluß des oxydierenden Agens, je

nach der Natur des Alkohols, Umwandlungsprodukte von ganz verschiedenen Eigenschaften entstehen, sondern das Studium der Oxydationsprodukte einer Substanz ist auch gerade deshalb besonders geeignet, um über den Bau des Moleküls Auskunft zu erhalten, weil ein schrittweiser Abbau kohlenstoffreicher Verbindungen zu kohlenstoffärmeren ermöglicht und damit das Gefüge des Moleküls in erst erörtertem Sinn klargelegt wird.

Das Studium, teils der Umformungen (Metamorphosen) eines Moleküls bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, teils die Ermittlung, welche Spaltungsstücke von geringerem Kohlenstoffgehalt eine Verbindung unter geeigneten Bedingungen zu liefern vermag, haben zu der Feststellung geführt, daß man die organischen Verbindungen in Gruppen einteilen kann, welche Substanzen von analogem Verhalten umfassen, und daß es eben die Anwesenheit gewisser (unorganischer oder organischer) Verbindungsgruppen ist, welche einer Substanz ganz bestimmte Eigenschaften erteilt.

Gruppeneinteilung der organischen Verbindungen.

Zum Beispiel: Eine Kohlenstoffverbindung, welche die Kohlensäuregruppe enthält, besitzt die Eigenschaften einer Säure, und man gelangte zu der schon erwähnten experimentell bestätigten Schlußfolgerung: alle organischen Säuren (wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Benzoesäure) enthalten die Kohlensäure-(Carboxyl- = CO_2H) Gruppe. Verhält sich eine vorliegende Substanz, für die durch die Analyse die Anwesenheit von mindestens 2 Sauerstoffatomen erschlossen ist, wie eine echte Säure, so darf man daher nach Analogie schließen: ihr Molekül enthält die Gruppe COOH (Carboxyl), ohne daß es im Einzelfall immer nötig wäre, sich durch Abspaltung von CO_2 von neuem von der Gültigkeit der einmal ermittelten Gesetzmäßigkeit zu überzeugen. Weiter:

Eine organische Verbindung, welche die Wassergruppe (OH = Hydroxyl) in sich schließt, bekommt durch die Anwesenheit dieses Verbindungsbestandteils den Charakter eines Alkohols, wie solche im Holzgeist (Methylalkohol CH_3OH) und im Weingeist (Spiritus, Äthylalkohol, C_2H_5OH) als den einfachsten Repräsentanten vorliegen. Zeigt also ein Körper, dessen Natur zu ermitteln ist, das allgemeine Verhalten eines Alkohols, so ist zu schließen: er enthält Hydroxyl (OH). Entsprechendes gilt für die organischen Basen (Amine), deren Charakter durch das Vorhandensein einer aus dem Ammoniak (NH_3) stammenden Gruppe (NH_2 = Amid (Amin), NH = Imin) bedingt wird und aus denen sich mit Hilfe geeigneter Mittel Ammoniak abspalten läßt.

Auf Grund solcher Feststellungen ist man dahin gekommen, die organischen Verbindungen nach Maßgabe bestimmter typischer Eigenschaften, die sie aufweisen, zu klassifizieren.

Man unterscheidet als wichtigste Verbindungstypen:

Kohlenwasserstoffe	R . H
Alkohole	R . OH
Aldehyde	R . COH
Ketone	R . CO . R
Säuren	R . COOH

Ester	R . COOR
Oxyde (Äther)	R . O . R
Basen (Amine)	R . NH_2, R_2NH, R_3N.
Nitrile	R . CN

usf.

wobei unter R ein Kohlenwasserstoffbestandteil CxHy zu verstehen ist. D. h. also: Die ungeheure Anzahl der organischen Verbindungen läßt sich, unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens der einzelnen Substanzen, in verhältnismäßig wenige Verbindungsklassen einordnen, wobei allerdings weiter zu berücksichtigen ist, daß ein und dieselbe Verbindung mehrere verschiedenartige Gruppen enthalten und demnach einen Doppelcharakter tragen kann. So ist das als Spaltungsprodukt aus Leim und Eiweißsubstanzen leicht entstehende sog. Glycocoll (Leimsüß), $CH_2(NH_2)CO_2H$, gleichzeitig Base und Säure, der Traubenzucker ist gleichzeitig Alkohol und Aldehyd usf.

Mit Bezug auf das Vorhandensein solcher besonderer, das Verhalten eines Stoffes bestimmender Gruppen spricht man nun vom chemischen Charakter einer Verbindung.

Beim Fortschritt der Forschung machte sich aber bemerklich, daß der chemische Charakter einer Substanz nicht nur durch ihre Zugehörigkeit zu einem der erst erwähnten, durch das Vorhandensein bestimmter Gruppenbestandteile gekennzeichneten Typen bestimmt wird. Es können auch Körper, die z. B. nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die also der Klasse der Kohlenwasserstoffe zuzurechnen sind, unter Umständen ein ganz verschiedenes chemisches Verhalten aufweisen. Man mußte auf Grund dieser Tatsache schließen, daß einem Kohlenwasserstoffkomplex unabhängig oder abhängig vom Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ein verschiedenes Gefüge eigen sein müsse, durch das seine Eigenschaften mit bedingt würden. Und schon ehe man eine bestimmte Hypothese über die Art solchen verschiedenen Gefüges aufzustellen vermochte, sah man sich genötigt, auch in Rücksicht auf jene Erscheinung die Stoffe zu differenzieren. Man beobachtete nämlich, daß manche Substanzen geneigt sind, andere Stoffe (z. B. Chlor) leicht additionell aufzunehmen, andere sich in dieser Hinsicht indifferent verhielten. So kam man dazu, gesättigte und ungesättigte Verbindungen zu unterscheiden, und fand solche bei allen Typen (Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren usw.) vor. Z. B. enthalten die festen Fette die gesättigte (keine Bestandteile direkt addierende) Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, die flüssigen Fette die ungesättigte (z. B. Chlor absorbierende) Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.

Schon sehr frühzeitig wurde man ferner darauf aufmerksam, daß gewisse in der Natur vorkommende Stoffe, welche sich durch aromatischen Geruch auszeichneten (wie z. B. das Bittermandelöl u. a.), in ihrem Verhalten wiederum von den schon bekannten gesättigten und ungesättigten Verbindungen abweichen. Man nannte sie aromatische Verbindungen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Fett- oder aliphatischen Verbindungen. Als man später erkannte, daß die als „aromatisch“ bezeichneten Körper sich alle vom Kohlen-

wasserstoff Benzol ableiten ließen, wurde der Name Benzolverbindungen für die „aromatischen" Verbindungen gebräuchlich.

Wie sich auf Grund bestimmter theoretischer Vorstellungen die Klassifikation der Kohlenstoffverbindungen gestaltete, wird nachher zu erörtern sein.

Homologe Reihen.

Betrachtete man die bekannten Verbindungen, welche demselben Verbindungstypus angehören, also analoges Verhalten aufweisen, so konnte man, worauf 1842 Schiel zuerst aufmerksam machte, wahrnehmen, daß sie sich zum Teil lediglich durch eine verschiedene Molekulargröße voneinander unterscheiden, die verursacht wird durch eine gleiche Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Verbindungsreihen, deren Glieder sich in solcher Weise zueinander verhalten, nennt man nach dem Vorschlag von Gerhardt homologe Reihen. Als einfachste und auch am längsten bekannte Beispiele können die homologen Reihen der Fettsäuren, der Alkohole und der sog. Paraffin- oder Petrol-Kohlenwasserstoffe gelten.

Die Reihe: $C_2H_4O_2$ $C_3H_6O_2$ $C_4H_8O_2$ $C_5H_{10}O_2$
Essigs. Propions. Butters. Valerians.

$C_6H_{12}O_2$ bis zu $C_{16}H_{32}O_2$ $C_{18}H_{36}O_2$
Caprons. Palmitins. Stearins.

umfaßt eine Verbindungskette, deren Glieder sich stufenweise um die Differenz CH_2 unterscheiden und die man daher in die allgemeine Formel $C_nH_{2n}O_2$ zusammenfassen kann.

Dasselbe gilt für die Alkohole: CH_3OH C_2H_5OH C_3H_7OH
Methyl- Äthyl- Propyl-

C_4H_9OH $C_5H_{11}OH$ . . . . $(C_nH_{2n+1})OH$
Butyl- Amyl- Alkohol

und für die Kohlenwasserstoffe: CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10} C_5H_{12}
Methan Äthan Propan Butan Pentan

C_6H_{14} . . . C_nH_{2n+2}
Hexan.

Die Glieder, die in einer solchen homologen Reihe stehen, weisen also ein durchaus analoges Verhalten auf. Ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich bedingt durch das verschiedene Molekulargewicht. Dieses kann die chemischen Eigenschaften allerdings insofern beeinflussen, als mit steigendem Kohlenstoffgehalt der chemische Charakter, soweit er durch die Anwesenheit einer bestimmten Verbindungsgruppe (z. B. von CO_2H, die den organischen Substanzen, wie wir sahen, den Säurecharakter gibt) bedingt ist, sich abschwächt (Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist eine viel stärkere Säure als Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$).

Bedeutungsvoller wurde die Erkenntnis der Tatsache, daß gewisse physikalische Eigenschaften der Verbindungen, welche einer homologen Reihe angehören, mit ansteigender Größe des Moleküls gesetzmäßig eine Änderung erfahren. Es gilt das namentlich von der Dichte, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt, dem Brechungsvermögen. Die Werte für diese Größen steigen bei

den Gliedern einer homologen Reihe mit wachsendem Kohlenstoffgehalt proportional an. Für jede Differenz CH_2 innerhalb der Glieder der homologen Alkohole $(C_nH_{2n+1})OH$ tritt z. B. eine Siedepunktdifferenz um etwa 19° ein.

Die Tatsache der Homologie und die Erkenntnis der Gesetzmäßigkeiten, durch welche die Eigenschaftsänderungen der Verbindungen, die einer homologen Reihe zugehören, beherrscht werden, führt zu einer wichtigen Feststellung. Weist eine homologe Reihe eine Lücke auf, d. h. ist der Sprung im C- und H-Gehalt zwischen bekannten Verbindungen der Reihe größer, als das gesetzmäßige Ansteigen es verlangt, so ist damit die Existenz einer noch nicht aufgefundenen Verbindung angedeutet. Die chemischen und die physikalischen Eigenschaften einer solchen noch zu entdeckenden Verbindung sind dabei mit Sicherheit vorauszusagen. Denn die chemischen Eigenschaften ergeben sich aus der Zugehörigkeit zur homologen Reihe, deren allgemeiner Verbindungscharakter gegeben ist. Die physikalischen Eigenschaften lassen sich durch Interpolation aus den Eigenschaften der bekannten nächst niederen (kohlenstoffärmeren) und nächst höheren (kohlenstoffreicheren) Glieder der Reihe mit Genauigkeit ableiten.

Die Gesetzmäßigkeit der Homologie innerhalb der organischen Verbindungen ist bekanntlich von großer Bedeutung für die allgemeine Chemie geworden. Sie hat das Verständnis vermittelt für die Erscheinungen, welche hinsichtlich der Eigenschaftsänderungen von chemischen Elementen zum Ausdruck kommen, die einer natürlichen Gruppe zugehören, deren Glieder sich um eine gleiche Atomgewichtsdifferenz unterscheiden. Man hat sich gewöhnt, hier von homologen Elementen zu sprechen, und hat geschlossen, daß die Abstufung der Eigenschaften einer Elementgruppe, wie Chlor, Brom, Jod, mit steigendem Atomgewicht, einer ähnlichen Ursache zugeschrieben werden müsse, wie den stufenweisen Eigenschaftsänderungen der Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen (vgl. S. 74).

Gerade Betrachtungen solcher Art sind es gewesen, die Mendelejeff zu den Prognosen über die Eigenschaften s. Z. noch unentdeckter Elemente geführt haben, auf deren Existenz die Lücken hinwiesen, welche sich bei der Anordnung der Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte ergaben. Der Erfolg hat auch hier für die Berechtigung und die Richtigkeit der Schlußfolgerungen den Beweis geliefert.

Durch die Gliederung des ausgedehnten Materials der organischen Chemie in homologe Reihen einfacher Verbindungstypen hat dieses an Durchsichtigkeit und Übersichtlichkeit außerordentlich gewonnen.

Dieser Vereinfachung steht nun eine andere Erscheinung gegenüber, durch die der Umfang der Kohlenstoffverbindungen vermehrt und ihr Studium sehr kompliziert wird, durch deren Erforschung jedoch andererseits die organische Chemie wohl am meisten theoretische Bedeutung und allgemeines Interesse gewonnen hat: das ist die Erscheinung der Isomerie.

Isomerie. Ursprünglich ging man von der s. Z. als selbstverständlich erscheinenden Voraussetzung aus, daß Substanzen, die qualitativ und quantitativ dieselbe

Materie enthielten, auch unbedingt identisch sein müßten. Da fand Liebig, daß zwei sich ganz verschieden verhaltende organische Verbindungen, die Cyansäure und die Knallsäure, gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Zunächst war man geneigt, einen Analysenfehler anzunehmen (s. S. 199). Als aber Wöhler (1828) seine berühmte Umwandlung des Ammoniaksalzes der giftigen Cyansäure in den gleich zusammengesetzten Harnstoff verwirklichte — jenes Stoffwechselprodukt des menschlichen Organismus, dessen Darstellung ohne Vermittlung der „Lebenskraft" bis dahin zu den unlösbaren Problemen gerechnet wurde —, als ferner Berzelius selbst, der früher dem eben erwähnten Befunde Liebigs sehr skeptisch gegenübergestanden hatte, sich (1830) davon überzeugte, daß auch Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, war an der Tatsache nicht mehr zu zweifeln, daß es organische Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften gibt. Berzelius führte für Verbindungen solcher Art die Bezeichnung isomer ein (ἰσομερής = aus gleichen Teilen zusammengesetzt). Später unterschied man metamere und polymere Verbindungen. Die ersteren haben nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern auch gleiches Molekulargewicht, die polymeren haben zwar prozentisch gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Molekulargröße.

Die Beispiele für das Vorhandensein von Isomerie haben sich, nachdem deren Existenzmöglichkeit einmal sichergestellt war, bald gemehrt, namentlich nachdem Kolbe die Isomerie bei Alkoholen und fetten Säuren vorhergesehen und z. T. als bestehend auch nachgewiesen hatte. Von besonderer Bedeutung für die Erkenntnis der Ursache der Isomerie wurde später die Beobachtung, daß in einer homologen Reihe (z. B. der Alkohole oder Säuren) die an Kohlenstoff armen Glieder nur in einer Modifikation vorkommen und daß mit wachsendem Kohlenstoffgehalt auch die Zahl der existenzfähigen isomeren Modifikationen einer Substanz rasch anwächst. Diese Erscheinung konnte so gedeutet werden, daß in einer mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung derselbe Bestandteil (z. B. OH) sich an verschiedene Kohlenstoffatome zu lagern vermag und daß dadurch eine Verschiedenheit des Produktes bedingt wird. Mit dem Anwachsen der Teilchenzahl muß dann die Kombinationsmöglichkeit natürlich auch zunehmen. So sind vorzugsweise aus der Betrachtung der beobachteten Isomeriefälle die Vorstellungen hervorgegangen, welche man über die Lagerung und Verknüpfung der Elemente in den Kohlenstoffverbindungen gewonnen hat und die nachher noch Gegenstand besonderer Besprechung sein werden. Schon an dieser Stelle ist bezüglich der isomeren Verbindungen aber folgendes hervorzuheben. Die infolge abweichender Atomgruppierung isomeren Modifikationen liefern auch verschiedene Spaltungs- oder Abbauprodukte. Auf solche Weise lassen sich Schlußfolgerungen auf die Art der Atomgruppierung innerhalb des Moleküls ziehen, die dann wieder als Fingerzeig für den synthetischen Aufbau Dienste leisten. Ferner ist die Feststellung von Bedeutung, daß isomere Verbindungen häufig charakteristische Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften hervortreten lassen, und

daß dieser Wechsel bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, so daß in bestimmten Fällen aus den physikalischen Eigenschaften vorliegender Isomerer auf die Verteilung der Bestandteile in ihnen geschlossen werden kann.

Die heutige Theorie sagt die Zahl der möglichen Isomeren bei gegebener empirischer Zusammensetzung einer Verbindung von bestimmtem Typus mit Sicherheit voraus. Wie rasch ihre Zahl schon bei einfachster Zusammensetzung des Moleküls mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt, zeigt das Beispiel der einfachsten Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe:	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}
Anzahl der Isomeren:	1	1	1	2	3	5	9	18	35

Kohlenwasserstoffe:	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$
Anzahl der Isomeren:	75	159	355

Bei den gewöhnlichen Alkoholen, deren Bruttoformel gleich der der angeführten Kohlenwasserstoffe ist, vermehrt um 1 Atom Sauerstoff, ist bei entsprechendem Kohlenstoffgehalt die Zahl der Isomeren schon erheblich größer, wie folgendes Beispiel zeigt:

Alkohole:	CH_4O	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_7H_{16}O$	$C_8H_{18}O$
Anzahl	1	1	2	4	8	17	39	89

Alkohole:	$C_9H_{20}O$	$C_{10}H_{22}O$	$C_{11}H_{24}O$	$C_{12}H_{26}O$
Anzahl:	211	507	1238	3057.

Entwicklung der theoretischen Vorstellungen.

Um nun verstehen zu können, wie man diese verwickelten Erscheinungen zu beherrschen gelernt und einen wie großen Anteil fernerhin die Entwicklung der synthetischen Methoden an den Fortschritten der organischen Chemie gehabt hat, muß man sich mit der Geschichte der Theorien bekannt machen, die zur Erklärung der beobachteten Tatsachen aufgestellt worden sind. Wenn auch eine besondere Darstellung derselben dem historischen Teil dieses Werkes vorbehalten ist, so kann an dieser Stelle doch nicht entbehrt werden, wenigstens in kurzen Zügen auf die Entwicklung der theoretischen Ansichten einzugehen.

Berzelius.

Die ersten gut definierten Vorstellungen über den Bau organischer Körper gehen auf Berzelius zurück und basieren auf der dualistischen Vorstellung, welche sich für die Auffassung der unorganischen Substanzen Bahn gebrochen hatte. Lavoisier, der die hervorragende Rolle erkannte, welche der Sauerstoff in der Natur spielt, bezeichnete den Bestandteil eines sauerstoffhaltigen Körpers, der nicht Sauerstoff ist, als Radikal. In der unorganischen Natur, so nahm Berzelius an, sind diese Radikale nur einfacher Natur (z. B. Metalle), wogegen sich in der organischen Natur zusammengesetzte Radikale mit Sauerstoff zu Oxyden verknüpfen. Die Substanzen, welche sich im Pflanzenreich finden, enthalten in ihrem Radikal nur Kohlenstoff und Wasserstoff, während sich in den Radikalen organischer Tiersubstanzen dazu noch Stickstoff gesellen kann. Da nun die elektrochemische Theorie von Berzelius (vgl. S. 47) der Vorstellung Raum gab, daß die unorganischen chemischen Verbindungen dadurch zustande kommen, daß sich ein partieller Ausgleich der Elektrizitätsmengen an den Polen der elektrisch geladenen Radikale vollzieht,

so lag es nahe, diese Anschauung auch auf die organischen Radikale zu übertragen. Man mußte nur erst solche zusammengesetzte organische Radikale kennen lernen, wenn man berechtigt sein sollte, ihnen eine derartige Rolle in den Verbindungen zuzuschreiben, wie etwa den Metallen in den Salzen.

Das schon 1815 von Gay-Lussac entdeckte Cyan fand zunächst nach dieser Richtung kaum Beachtung, weil man sich gewöhnt hatte, es als „unorganisch" zu betrachten. Als aber Wöhler und Liebig 1832 in einer epochemachenden Arbeit über das Bittermandelöl, welche den Titel trug „Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure", den Nachweis geführt hatten, daß eine große Reihe von Verbindungen als Abkömmlinge eines „zusammengesetzten Grundstoffes", des Benzoyl C_7H_5O, aufgefaßt werden können, betrachtete es Berzelius als „den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie". Denn man glaubte nun den Nachweis der Präexistenz von Radikalen in organischen Verbindungen als geführt betrachten zu dürfen. Gleichzeitig stieß diese Auffassung aber auf ein zu jener Zeit gewichtiges Bedenken. Als Radikale hatte man bis dahin Stoffe betrachtet, die sich mit Sauerstoff verbinden (also z. B. die Metalle). Die Annahme eines zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radikals schien etwas Gewagtes, wenn nicht ganz Unzulässiges. Man zog deshalb zunächst vor, die sauerstoffhaltigen Stoffe als Oxyde der eigentlichen Radikale zu betrachten. Als solche faßte man Kohlenwasserstoffgruppen auf. So entstand die Vorstellung, daß im Holzgeist, im Weingeist usw. in Form eines „Kohlenwasserstoffradikals" ein bestimmter Stoff (ὕλη) enthalten sei, an den sich andere Bestandteile anlagern könnten, etwa wie Sauerstoff oder Chlor an ein Metall. Die Vorstellung klingt in den Namen an, welche man diesen Bestandteilen gab und die sich bis heute erhalten haben: CH_3 Methyl, C_2H_5 Äthyl usf. Man hängte eben die Endsilbe yl an den Namen des eigentlichen Radikals an. In konsequenter Übertragung der Lehren der elektrochemischen Theorie auf die organischen Stoffe mußte man zwei Gruppen von organischen Radikalen annehmen, elektropositive, die sich den Metallen ähnlich verhielten (dazu zählte man vor allem die Kohlenwasserstoffradikale), und elektronegative, die eine Rolle wie Sauerstoff oder Chlor spielten. Zu diesen rechnete man später das Cyan und dann die sauerstoffhaltigen Radikale, nachdem man sich damit vertraut gemacht hatte, auch deren Existenz doch zuzugeben. Zu den sauerstoffhaltigen Radikalen zählte man u. a. die in den Säuren enthaltenen Radikale, wie das erwähnte Benzoyl C_7H_5O in der Benzoesäure, Acetyl C_2H_3O in der Essigsäure u. a. mehr.

Auf Grund dieser Betrachtungsweise, die davon ausging, daß in den organischen Verbindungen für sich existenzfähige Gruppen enthalten wären, deren Bestandteile in spezifischer, fester Weise miteinander verknüpft seien, mußte es als eines der wichtigsten Probleme gelten, nun derartige „Radikale" organischer Art als solche zu isolieren. Als ein besonderer Erfolg nach dieser Richtung wurde von den Anhängern der Berzeliusschen Radikaltheorie die Isolierung des Kakodyls $As_2(CH_3)_4$ aus Kakodyloxyd $As_2(CH_3)_4O$ durch Bunsen (1839) angesprochen.

Dieser dualistischen Auffassung der organischen Substanzen erwuchsen aber aus neuen Beobachtungen erhebliche Schwierigkeiten, die sich in nicht langer Zeit als so bedeutsam erwiesen, daß sie das Verlassen der elektrochemischen Theorie seitens der Chemiker zum Endresultat hatten.

Substitution. Gay-Lussac hatte schon 1815 darauf hingewiesen, daß in der Blausäure CNH Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden kann und daß beim Bleichen des Bienenwachses durch Chlor unter Chlorwasserstoffentbindung Chlor in das Wachs eintritt. Wöhler und Liebig hatten gelegentlich ihrer Arbeit über das Bittermandelöl durch Einwirkung von Chlor auf Benzoylwasserstoff (Benzaldehyd), C_7H_6O, das Chlorbenzoyl C_7H_5ClO erhalten und den Vorgang so aufgefaßt, daß das Chlor ein Wasserstoffatom verdrängt (unter Bildung von HCl). Diesen Beobachtungen wurde aber erst größere Aufmerksamkeit geschenkt, als

Dumas und Laurent. Dumas und Laurent die Einwirkung des Chlors auf eine Reihe organischer Verbindungen einer eingehenden Prüfung unterzogen und daraus Schlüsse ableiteten, die mit den durch die Theorie von Berzelius eingebürgerten Anschauungen nicht verträglich waren.

Ohne daß auf die Entwicklungsstadien der Arbeiten und der Ansichten von Dumas und Laurent an dieser Stelle näher eingegangen zu werden braucht, genügt es, die Resultate ins Auge zu fassen, wie sie schließlich von den meisten Chemikern als zutreffend anerkannt wurden. Sie lassen sich im sog. Gesetz der Substitution formulieren, das zunächst folgende empirisch festgestellte Tatsache zum Ausdruck bringt:

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom, oder Sauerstoff usw. auf eine organische Verbindung kann dieser schrittweise Wasserstoff (sowie auch andere Elemente) entzogen und durch die genannten Elemente ersetzt (substituiert) werden. Die Erscheinung wurde zuerst von Laurent dahin interpretiert, daß die in die Verbindung eingeführten Elemente direkt an die Stelle treten, welche vorher die Wasserstoffatome eingenommen haben, und daß sie in der neuen Verbindung dieselbe Rolle spielen, welche vorher den Wasserstoffatomen zukam. Daher erscheine auch der chemische Charakter einer dergestalt durch „Substitution" gewonnenen Verbindung wenig verändert. Diese letztere Ansicht konnte sich u. a. darauf stützen, daß man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure $C_2H_4O_2$ die Verbindungen $C_2H_3ClO_2$ Monochloressigsäure, $C_2H_2Cl_2O_2$ Dichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$ Trichloressigsäure erhalten hatte und diese gechlorten Säuren noch vollkommen den Charakter der Essigsäure zeigten, nach Versuchen von Melsens sich auch wieder durch Rückwärtssubstitution von Chlor durch Wasserstoff in Essigsäure zurückverwandeln ließen. In derartig naher Beziehung zueinander stehende Substanzen rechnete man (nach Vorgang von Dumas) demselben „Typus" zu. Eine bildliche Vorstellung, wie man die Substitutionsvorgänge zu deuten habe,

Kerntheorie. findet man in der sog. Kerntheorie von Laurent. Man stelle sich eine Säule oder ein Prisma vor, wo der innere Kern aus einem Gebilde von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut ist (Stammkern), um den sich dann noch ein Mantel befindet, der von Steinen aus verschiedenartigem Material gebildet wird. Nun

kann man einen Stein durch einen solchen von anderem Material ersetzen, ohne daß die ursprüngliche Gestalt der Säule (oder des Prismas) geändert wird. Fände keine solche Ersetzung statt, so würde bei Herausnahme von Bestandteilen der Bau zusammenfallen, d. h. die Verbindung, auf die Chlor usw. einwirkt, vollkommen zerstört werden.

Diese Auffassungen der Substitutionserscheinungen ließen sich nun mit den Anschauungen von Berzelius nicht vereinigen. Denn Berzelius ging ja von der Annahme aus, daß die chemischen Eigenschaften der Verbindungen (bzw. der in ihnen enthaltenen Radikale) bedingt seien durch die elektrischen Eigenschaften der Atome, aus denen sie sich zusammensetzen.

Wenn nun z. B. im Radikal der Essigsäure die elektropositiven Wasserstoffatome durch elektronegative Chloratome Ersetzung finden konnten, ohne daß damit Änderung der chemischen Eigenschaften Hand in Hand ging, so konnten die chemischen Eigenschaften einer Verbindung überhaupt nicht mehr als bedingt durch die Polarität der in ihnen enthaltenen Atome angesehen werden. D. h. die Auffassung von Berzelius über den Bau der organischen Verbindungen, in Sonderheit die Annahme von „Radikalen" elektrisch verschiedener Natur in diesen Verbindungen, wurde unhaltbar.

Es ist daher begreiflich, daß Berzelius und die Anhänger seiner Theorie die von den französischen Chemikern ins Leben gerufene „Substitutionstheorie" lebhaft bekämpften. Aber alle Versuche, die Berzeliussche Anschauungsweise zu retten und die beobachteten Substitutionserscheinungen mit ihr in Einklang zu setzen, scheiterten doch schließlich vollkommen. Man mußte versuchen, für die Klassifizierung der organischen Verbindungen andere Gesichtspunkte zu finden. Das geschah in einer von theoretischen Standpunkten aus zunächst nicht sehr befriedigenden, für die Entwicklung der organischen Chemie aber nichtsdestoweniger bedeutsamen Weise durch die von Gerhardt angebahnte Systematik der organischen Verbindungen.

Gerhardts Typentheorie.

Gerhardt zeigte, daß man die organischen Verbindungen auf bestimmte unorganische „Typen" beziehen und so zu einfacher Klassifikation der wichtigsten organischen Stoffe gelangen kann. Als Haupttypen stellte Gerhardt auf

HCl (oder HH)	H_2O	NH_3
Chlorwasserstoff	Wasser	Ammoniak

und es ist zweckmäßig hier gleich einzuschalten, daß Kekulé, der sich der Betrachtungsweise Gerhardts anschloß, diesen drei Haupttypen als vierten noch den Kohlenwasserstofftypus CH_4 hinzufügte.

Die organischen Verbindungen, welche sich diesen unorganischen Typen unterordnen ließen, wiesen in ihrem Verhalten deutliche Beziehungen zu der angenommenen Muttersubstanz auf, also z. B. die Alkohole R . OH zum Wasser, die organischen Basen RNH_2, R_2NH, R_3N (wo unter R ein kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Bestandteil beliebiger Zusammensetzung zu verstehen ist) zum Ammoniak. Als eine besonders kräftige Stütze für die Zulässigkeit der Gerhardtschen Auffassung diente u. a. die Tatsache, daß man aus dem Ammoniak wirklich organische Basen darstellen kann, wenn man Ammoniak mit

den sog. Alkylchloriden (oder -jodiden) RCl (oder RJ) in Umsetzung bringt, wobei die Reaktion nach dem Schema verläuft: $NH_3 + RCl = HCl + NH_2R$; $NH_3 + 2\,RCl = 2\,HCl + NHR_2$ usf.

Indem Gerhardt unter Benutzung des von Schiel aufgestellten Gesetzes der homologen Reihen (s. S. 207) die organischen Verbindungen in das Schema der Typen einordnete, konnte er bei Abfassung eines ausgezeichneten und seinerzeit epochemachenden Lehrbuchs der organischen Chemie zeigen, wie übersichtlich die bekannten organischen Verbindungen sich nach diesem Prinzip zusammenfassen ließen. Aber es kam ihm auch nur darauf an, Beziehungen und Analogien zum Ausdruck zu bringen, und er sprach sich ausdrücklich dagegen aus, daß in seinen typischen Formeln irgend etwas über die wirkliche Verknüpfung der Atome in den Kohlenstoffverbindungen ausgesagt werden solle. Gerhardt hielt es vielmehr für ganz aussichtslos, in dieser Hinsicht etwas ermitteln zu wollen.

Während die Berzeliussche elektrochemische Theorie einen Begriff davon zu geben versucht hatte, was die Ursache für das Zustandekommen der chemischen Verbindungen sei, verzichtete also die Gerhardtsche Typentheorie auf jede Erklärung und begnügte sich mit der Einordnung der Stoffe in ein mechanisches Schema.

Die Erkenntnis, daß die Möglichkeit, die chemischen Verbindungen den einfachen Gerhardtschen Typen unterzuordnen, schließlich aber doch auf bestimmte Eigenschaften der Atome sich müsse zurückführen lassen, hat nun nicht lange auf sich warten lassen: sie fand ihren Ausdruck in der Entwicklung der Wertigkeitstheorie, welche ihre größte Bedeutung gerade in ihrer Anwendung auf die organischen Verbindungen gewonnen hat. Daher ist es unerläßlich, an dieser Stelle mit wenigen Worten auf die Entstehung und den Inhalt dieser Theorie einzugehen, soweit sie für die Kohlenstoffverbindungen in Betracht kommt.

Wertigkeitstheorie.

Wenn man die Verbindungen einfachster Art, welche die Atome der Elemente einzugehen vermögen, betrachtet (z. B. ihre Verbindungen mit Wasserstoff oder Chlor), und wenn man das Verbindungsvermögen eines Atoms (ohne Rücksicht darauf, worauf es zurückzuführen ist) als Affinität oder Sättigungskapazität bezeichnet, so findet man, daß den verschiedenen Atomen gegenüber bestimmten Elementen, z. B. dem Wasserstoff, eine verschieden große Affinität (Sättigungskapazität) zukommt. Denn das Chlor vermag im Maximum 1 Wasserstoffatom zu binden (zu ClH), der Sauerstoff dagegen deren 2 (OH_2), der Stickstoff 3 (NH_3) und der Kohlenstoff 4 (CH_4) — das kam schon in den Gerhardtschen Typen zum Ausdruck. Nimmt man nun die Elemente mit geringster Bindungsfähigkeit als Maßstab, also diejenigen, welche höchstens ein anderes Atom derart mit sich zu verknüpfen vermögen, und bezeichnet die Bindungsfähigkeit (Sättigungskapazität) als Valenz oder Wertigkeit der Atome, so folgt, daß man die Atome nach ihrer Valenz in verschiedene Gruppen teilen kann: in ein-, zwei-, drei-, vierwertige. Das Kohlenstoffatom erweist sich dabei als ein hochwertiges, nämlich als ein vierwertiges Atom.

In der Geschichte der Chemie besteht eine Kontroverse darüber, auf wen die Aufstellung des Begriffs der Valenz (Wertigkeit oder Sättigungskapazität) der Atome historisch zurückzuführen sei (vgl. Abschnitt II, S. 61 flg.).

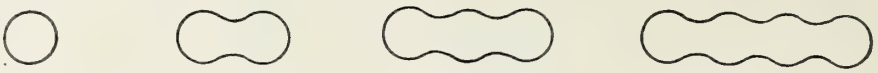
Während auf der einen Seite Kekulé die Entwicklung dieses Theorems für sich in Anspruch nimmt, wird auf der anderen Seite darauf hingewiesen, daß Frankland und Kolbe von einer Sättigungskapazität der Atome vor Kekulé gesprochen hätten. Es ist hier nicht der Ort, diese Streitfrage eingehend zu beleuchten, weil das eine weitläufige und für unsere Zwecke höchst ungeeignete Diskussion von Einzelheiten zur notwendigen Voraussetzung haben würde. Aber auch ohne das ist eine gewisse Stellungnahme zu der Frage möglich, wenn man derartige Prioritätsfragen von einem allgemeinen Standpunkt aus betrachtet.

Es ist eine in der Geschichte der Naturwissenschaften ziemlich häufige Erscheinung, daß, wenn jemand mit einer neuen und für das Verständnis von Naturvorgängen wichtigen Erklärung in die Öffentlichkeit tritt, und seine Betrachtungsweise von den Fachgenossen als ein Fortschritt anerkannt wird, daß sich dann Persönlichkeiten melden, die es für sich in Anspruch nehmen, schon irgendwo dasselbe ausgesprochen zu haben, oder daß von dritter Seite auf solche Persönlichkeiten aufmerksam gemacht wird. Wenn nun die Tatsache richtig ist, daß allgemein als ganz neu angesehene Ideen doch schon einmal vorher von jemand anderem erfaßt wurden, so wird sie Beachtung verdienen, insofern es sich um die Einschätzung der betreffenden Person in Hinsicht auf ihre wissenschaftliche Bedeutung handelt. Für ganz unangebracht wird man aber derartige Prioritätsreklamationen ansehen dürfen, falls sie darauf ausgehen, demjenigen sein Verdienst zu bestreiten, dem es gelungen ist, die Allgemeinheit zuerst von der Richtigkeit eines Gedankens zu überzeugen. Denn für den Fortschritt der Wissenschaft erwächst gar kein Vorteil daraus, wenn jemand etwas Gutes denkt, seine Gedanken aber nicht mitteilt oder — was praktisch auf dasselbe herauskommt — sie so wenig prägnant und überzeugend vorbringt, daß niemand auf sie achtet und die wertvollen Konsequenzen daraus zieht.

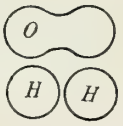
Es ist kein Zweifel, daß Frankland und Kolbe schon von einer „Sättigungskapazität" der „Radikale", gelegentlich auch der „Atome" gesprochen haben. Wie weittragend aber die Bedeutung der Annahme einer verschiedenen Sättigungskapazität für bestimmte Atome für die richtige Formulierung der organischen Verbindungen und für das Verständnis ihres Zustandekommens ist, das ist den Chemikern erst durch Kekulés Deduktionen zum Bewußtsein gekommen, zumal nachdem er den Hilfsbegriff der „Bindungsfähigkeit" der Atome auf gleich zu erörternde Weise bildlich zu erläutern begonnen hatte. Für die Kohlenstoffverbindungen, um die es sich hier ja allein handelt, konnte Kolbe die richtige Formulierung schon deshalb nicht finden, weil er sich derzeit der Annahme der richtigen Atomgewichte für Kohlenstoff und für Sauerstoff verschloß. Außerdem hat er die erfolgreichen symbolischen Formelbilder Kekulés stets mit der Waffe beißender Ironie als „chemisches Unkraut" bekämpft.

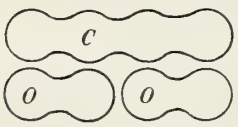
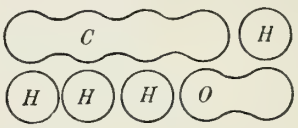
Kekulés Auffassung der Atomverkettung.

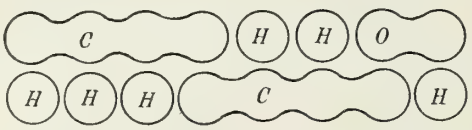
Kekulé nahm an, daß die chemischen Verbindungen infolge einer direkten Verknüpfung der Atome vermittelst der ihnen innewohnenden Valenzkräfte zustande kommen, und suchte seine Anschauung durch Einführung einer plastischen bildlichen Darstellung verständlich zu machen. Anfangs suchte er die verschiedene Bindungskraft verschiedenartiger Atome dadurch zu erläutern, daß er die Verschiedenheit durch verschiedene Größe der das Atom vorstellenden Modelle darstellte, die, zwecks graphischer Darstellung in die Ebene projiziert, folgende Form erhielten:



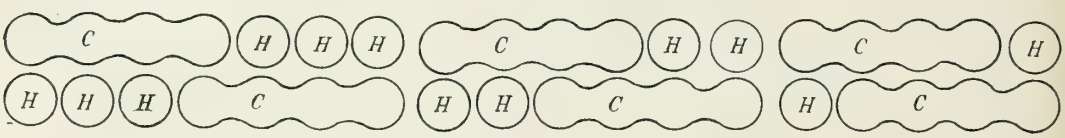
einwertiges zweiwertiges dreiwertiges vierwertiges Atom.

Danach bekam z. B. das Wasser das Symbol:  , die Kohlensäure:

 , der Methylalkohol CH_3OH:  , der

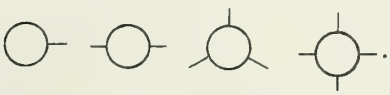
Äthylalkohol C_2H_5OH:  .

Nach dieser Vorstellung vermag sich ein mehrwertiges Atom in verschiedener Weise mit einem gleichartigen zu verknüpfen, womit für das vierwertige Kohlenstoffatom sogleich die Möglichkeit einer „einfachen", „doppelten" oder „dreifachen" Kohlenstoffbindung gegeben war und eine Erklärung für die Existenzfähigkeit z. B. der Kohlenwasserstoffreihe C_2H_6 C_2H_4 C_2H_2
Äthan Äthylen Acetylen,
die in den Formeln Wiedergabe fand:



Diese Auffassung ging von der Voraussetzung aus, daß „ungesättigte Affinitäten (Valenzen)" in Kohlenstoffverbindungen nicht vorkommen und daß, wo es, wie in den oben genannten Kohlenwasserstoffen (bei Annahme vierwertigen Kohlenstoffs) der Fall zu sein scheint, eben eine Absättigung gleichartiger Affinitäten erfolgt.

Diese ursprünglich von Kekulé benutzte symbolische Wiedergabe der Idee der unmittelbaren Atomverknüpfung durch die Valenzen, durch die nun auch sofort die Erklärung dafür gefunden war, weshalb man die Verbindungen in das Schema der Gerhardtschen Typen hatte einordnen können,

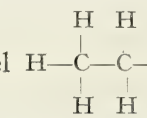
leistete der Vorstellung Vorschub, daß die Atome verschiedenwertiger Elemente sich durch ihre räumliche Größe und Gestalt unterschieden. Das war eine völlig ungestützte Hypothese und widersprach der mit der Daltonschen Atomtheorie eingebürgerten Annahme, daß die Atome verschiedener Elemente bei gleicher Größe nur durch ihr Gewicht unterschieden seien. Dem trug Kekulé sehr bald Rechnung, indem er seine Atommodelle in einer Weise ab- Atommodelle.
änderte, welche sich der Daltonschen Vorstellung anschloß. Die Atome aller Elemente wurden nunmehr durch Kugeln gleicher Größe dargestellt, die ihnen zugeschriebenen Valenzen aber durch an den Kugeln befestigte Stifte, deren Zahl der angenommenen Wertigkeit für das Atom entsprach. Verschiedene Atome gleicher Wertigkeit konnten durch verschiedene Färbung kenntlich gemacht werden. Bei der Projektion in die Ebene bekam man so für die verschiedenwertigen Atome die Bilder  . Räumlich wurde auf dem Kohlenstoffatom die Lage der Valenzrichtungen von Kekulé in der glücklichen Weise angenommen, die später van't Hoff der Erklärung der optischen Isomerie zugrunde legte, in der Art nämlich, daß die Ausgangspunkte der Valenzrichtungen so auf der Kugelfläche verteilt angenommen wurden, daß sie sich in den Ecken eines eingeschriebenen regulären Tetraeders befanden. (vgl. S. 227.)

Diese Kekuléschen Atommodelle und die durch sie angeregte Gewohnheit der räumlichen Vorstellung über die Art der Verknüpfung der Atome im Molekül haben die Entwicklung der organischen Chemie in gar nicht hoch genug zu veranschlagender Weise gefördert, und ihre Benutzung ist heute zu einem ganz unentbehrlichen Hilfsmittel geworden, wo es sich darum handelt, komplizierte Erscheinungen zu übersehen und zu begreifen. Die räumlichen Modelle und ihre Projektionen — die graphischen Zeichnungen — spielen in der organischen Chemie dieselbe Rolle wie die Konstruktionen räumlicher oder graphischer Art, deren man sich zwecks mathematischer Ableitungen bedient und zu bedienen genötigt ist. Man hat nichtsdestoweniger gegen jene chemischen Hilfsmittel den Einwand erhoben, sie könnten die Lernenden zu der Vorstellung verleiten, die Atome würden durch die Affinitäten wie durch Drähte zusammengehalten. Dem ist mit Recht erwidert, man könne ebensogut den Gebrauch des Globus beanstanden, in der Befürchtung, es könne jemand zu der Ansicht kommen, die Meridiane seien von Messing und der Horizont von Holz. Unsere heutigen chemischen Formeln und die unserem Vorstellungsvermögen zur Stütze dienenden Modelle sind nichts anderes als das, was schon Berzelius von einer Formel verlangte, nämlich: der symbolische Ausdruck für chemische Gedanken.

Auf die durch Benutzung der Kekuléschen Atommodelle nahegelegten räumlichen Vorstellungen wurde, ehe van't Hoff (1874) darauf seine Erklärung der optischen Aktivität von Kohlenstoffverbindungen gründete, allerdings wenig Wert gelegt. Man begnügte sich damit, die chemischen Moleküle

in die Ebene projiziert darzustellen und die in einer Verbindung zum Ausgleich kommenden Affinitäten der die Verbindung zusammensetzenden Atome durch Bindestriche wiederzugeben, die man an dem Symbol für die Atome anbrachte.

Strukturformeln. So entstanden die sog. Strukturformeln. Diese sollten ein Bild von der Art der Atomverknüpfung in den Molekülen geben. Sie fanden wegen ihrer Übersichtlichkeit schnell Eingang und haben der organischen Chemie ein eigenartiges Gepräge gegeben. Diese Formeln trugen, wie einst die nun verlassenen von Berzelius und im Gegensatz zu denen der mechanischen Typentheorie, dem Kausalitätsbedürfnis Rechnung. Man glaubte nun übersehen zu können, warum sich die Kohlenstoffverbindungen in so eigentümlich gesetzmäßiger Weise aufbauen und worauf das Vorhandensein verschiedener Gruppen von Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen ist. Man begnügte sich nicht damit, z. B. dem Äthylalkohol die Bruttoformel C_2H_6O zu geben, welche die Typentheorie mit Bezugnahme auf den Wassertypus nur in $(C_2H_5)OH$ zerlegte, sondern brachte nun die Vorstellung vom inneren Bau der Verbindung durch die Formel



zur Anschauung, die in ganz bestimmter Weise aussagte, welche Verteilung die einzelnen Atome im Molekül des Alkohols gefunden haben. Die Verbreitung dieser symbolischen Sprache, die den organischen Chemikern, wie schon gesagt, seit der Zeit Kekulés ganz unentbehrlich geworden ist, hätte sich aber nicht allgemein einbürgern und den ihr von den immer noch zahlreich vorhandenen Anhängern der Berzeliusschen Ansichten entgegengesetzten energischen Widerstand überwinden können, wenn ihre Berechtigung nicht durch die schnelle Entwicklung der experimentellen organischen Chemie sehr beweiskräftige Stützen erhalten hätte.

Erklärung der Isomerieerscheinungen durch die Strukturchemie. Es war die Erklärung der bei den Kohlenstoffverbindungen so vielfach beobachteten Isomerieverhältnisse und die Entwicklung von deren Kenntnis, an der die neue Anschauung sich aufs glänzendste bewährte. Darauf ist schon an früherer Stelle (S. 35 und 208) hingewiesen worden, und das muß jetzt etwas eingehender erörtert werden.

Für einen so einfachen Isomerisationsvorgang wie z. B. den des Übergangs von cyansaurem Ammonium in Harnstoff, der bei seiner Entdeckung durch Wöhler (1828) so großes Aufsehen gemacht hatte, war bis dahin eine einleuchtende Erklärung nicht möglich gewesen. Auf Grund der Anschauung von der Valenz der Atome und der Atomverkettung ergab sie sich mit spielender Leichtigkeit.

In der Cyansäure CNOH sind 4 Einzelatome verschiedener Wertigkeit enthalten: einwertiger Wasserstoff (H), zweiwertiger Sauerstoff (O), dreiwertiger Stickstoff (N) und vierwertiger Kohlenstoff (C). Man sieht sofort ein, daß mehrere Verbindungen möglich sind, die sich aus den 4 Elementen unter Absättigung der vorhandenen Bindungskräfte aufbauen können, nämlich $N \equiv C - O - H$ (Cyansäure) und $H - N = C = O$ (Isocyansäure); wenn nun Cyansäure und Ammoniak (NH_3) zusammenkommen und Cyansäure durch

Verschiebung der Bindungsverhältnisse gleichzeitig in Isocyansäure übergeht, so ist die Möglichkeit gegeben, daß das NH_3 seine Bestandteile zwischen C und N verteilt, d. h. es entsteht durch Addition von NH_3 zu $HN = C = O$ Harnstoff: $\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C = O$.

Man hat es bei der Isomerie zwischen cyansaurem Ammonium und Harnstoff mit einem sehr einfachen Beispiel von „Bindungsisomerie" zu tun. Dieselbe Anzahl von Atomen ist in den verschiedenen Verbindungen eben in abweichender Weise miteinander verknüpft. Eine solche Erscheinung mußte man nun erst recht bei kompliziert zusammengesetzten Molekülen als möglich voraussetzen und war auf Grund der gewonnenen Anschauung in der Lage, die Zahl der möglichen Isomeriefälle (Anordnungsmöglichkeiten) für eine Verbindung bestimmter Zusammensetzung sogar berechnen zu können.

Die Strukturchemie lieferte auf der anderen Seite die Erklärung dafür, warum gewisse Isomeriefälle, die Anhänger der Radikaltheorie als bestehend voraussetzen mußten, sich nicht experimentell verwirklichen ließen. Berzelius war von der Annahme ausgegangen, daß in jedem Kohlenwasserstoff ein in sich geschlossenes Radikal enthalten sei. Das kam ja in den alten Bezeichnungen (CH_3) . H Methylwasserstoff (für Methan CH_4), (C_2H_5) . H Äthylwasserstoff (für C_2H_6 Äthan) zum Ausdruck. Nach dieser Anschauungsweise mußte ein aus 2 Methylradikalen sich aufbauender Kohlenwasserstoff Di-Methyl (CH_3) . $(CH_3) = C_2H_6$ verschieden sein vom Äthylwasserstoff (C_2H_5) . H. Alle Versuche, 2 voneinander verschiedene Kohlenwasserstoffe C_2H_6 aufzufinden, blieben aber erfolglos. Nach Kekulés Auffassung konnte es ebenso wie nur einen Kohlenwasserstoff $C\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}$ so auch nur einen einzigen Kohlenwasserstoff der Formel C_2H_6 geben, nämlich $\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$, auch nur einen Kohlenwasserstoff C_3H_8, nämlich $CH_3-CH_2-CH_3$. Dagegen fing die Isomeriemöglichkeit nach der neuen Theorie bei dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} (Butan) an. Für diesen waren zwei Strukturformeln möglich: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ und $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$. Dann stieg mit wachsendem Kohlenstoffgehalt in dieser homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen die Möglichkeit der Strukturisomerie immer mehr an. Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} konnte man schon 3 aufbauen:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_3 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-CH_3$$

usf. (Vgl. S. 210.)

Ein entsprechendes Bild gewann man von der Isomeriemöglichkeit z. B. bei den Alkoholen, wo sie mit wachsendem Kohlenstoffgehalt viel schneller anwachsen muß, wie bei den Kohlenwasserstoffen. Nach der Theorie kann es nur einen Methylalkohol CH_3-OH und einen Äthylalkohol CH_3-CH_2OH geben, aber es müssen 2 Alkohole der Reihe mit 3 Kohlenstoffatomen bestehen

können: $CH_3-CH_2-CH_2OH$ (Normal-Propylalkohol) und $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (Isopropylalkohol) und 4 Alkohole mit 4 Kohlenstoffatomen (Butylalkohol):

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ 2) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2OH$

3) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ 4) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3-C-OH.\\CH_3\end{matrix}$

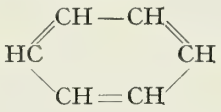
Wenn die Strukturchemie in so bestimmter Weise aussagte, die Zahl der möglichen Isomeriefälle vorher berechnen und ableiten zu können, so erwuchs ihr damit die Aufgabe, die Richtigkeit ihrer Vorstellungen und damit ihre Existenzberechtigung zu erweisen. Das Studium der Isomerieverhältnisse innerhalb der homologen Reihen der chemischen Verbindungen wurde damit zu einer der allerwichtigsten Aufgaben der theoretischen organischen Chemie.

Das Resultat der zahllosen Arbeiten einer großen Reihe von Forschern auf diesem Gebiet war ein für die Strukturchemie durchaus günstiges. Theorie und experimenteller Befund stimmten in befriedigender Weise überein. Auch die schon erwähnte Auffassung bewährte sich, daß man bei den Kohlenstoffverbindungen solche mit sog. einfacher, doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung unterscheiden müsse. In den Kohlenwasserstoffen H_3C-CH_3 (Äthan), $CH_2=CH_2$ (Äthylen) und $HC\equiv CH$ (Acetylen) kannte man für diese Fälle die einfachsten Repräsentanten. Die Verbindungen, welche eine doppelte (Äthylen-)Bindung besaßen, zeigten sich befähigt, 2 Atome Brom additionell aufzunehmen, die, welche eine dreifache (Acetylen-) Bindung aufwiesen, 4 Atome Brom. Auf diese Weise kam man vom Äthylen zum zweifach gebromten Äthan CH_2Br-CH_2Br, vom Acetylen aus zum vierfach gebromten Äthan $CHBr_2-CHBr_2$. Solche Additionsfähigkeiten gingen den Verbindungen mit einfacher Kohlenstoffverknüpfung ab; denn für Aufnahme weiterer Elemente hatten sie keine Valenz verfügbar, sie hätten also bei einer Addition zerfallen müssen. So gelangte man zu der Unterscheidung und Erklärung des Verhaltens der „gesättigten" und der „ungesättigten" Verbindungen.

Kekulés Benzoltheorie.

Es gab indes eine Gattung von Substanzen, die sich in das neue Schema zunächst nicht einordnen ließen. Das waren die zum Benzol in Beziehung stehenden sog. „aromatischen Verbindungen". Es ist der größte Ruhmestitel, den sich Kekulé erworben hat, daß es ihm gelungen ist, auch für diese wichtige Körperklasse eine durchaus zureichende Erklärung gefunden zu haben. Die von ihm 1865 aufgestellte „Benzoltheorie" hat nicht nur als eine Förderung unserer abstrakten Erkenntnis hinsichtlich des Verkettungsvermögens der Kohlenstoffatome die weittragendste Bedeutung gehabt, sondern hat in einem Umfang, wie wohl keine andere theoretische Deutung es sonst je vermocht hat, praktische Früchte gezeitigt. Die Riesenfortschritte, welche die Industrie der Benzolverbindungen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gemacht hat, wäre ohne die Entwicklung der Benzoltheorie nicht möglich gewesen.

In konsequenter Verfolgung seiner Idee von der Fähigkeit der Kohlenstoffatome, durch Vermittlung der ihnen innewohnenden Verwandtschaftskräfte sich miteinander zu verketten, kam Kekulé zu dem Schlusse, eine derartige Verkettung müsse auch eine ringförmige sein können. Nimmt man an, daß im Benzol C_6H_6 die 6 Kohlenstoffatome sich derartig zu einem Ring zusammenschließen, daß zwischen 2 benachbarten abwechselnd eine einfache und eine doppelte Kohlenstoffbindung auftritt, so behält jedes einzelne der 6 Kohlenstoffatome noch eine Valenz für Bindung von einem Wasserstoff übrig und man erhält die Strukturformel:



für das Benzol.

Es ist in der Folge mehrfach versucht worden, für den Bau des Benzols andere Symbole zu geben. Ladenburg z. B. hat angenommen, daß man sich die Kohlenstoffatome des Benzols in den Ecken eines dreikantigen Prismas liegend denken könne (Fig. a). Diese prismatische Formel hat sich aber, eben-

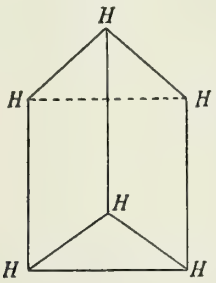


Fig. a.

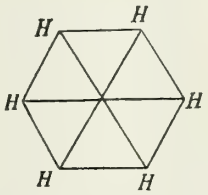
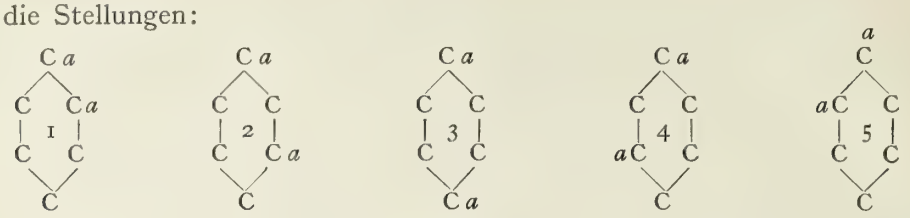


Fig. b.

sowenig wie andere vorgeschlagene Formeln, als genügend erwiesen, um alle bezüglich des Verhaltens der Benzolverbindungen bekannt gewordenen Tatsachen zu erklären. Nur eine Formel (von Ad. Claus) hat sich neben der Kekuléschen behaupten können und sich ihr für Erklärung gewisser Isomerieverhältnisse sogar überlegen gezeigt, nämlich die, welche die Verteilung von 6 Kohlenstoffvalenzen im Kekuléschen Benzolring dahin abändert, daß statt der Doppelbindungen Diagonalbindungen auftreten, wie es das Symbol (Fig. b) verdeutlicht. Als entscheidend für die Annahme einer Strukturformel in der organischen Chemie fällt immer ins Gewicht, daß sie nicht nur die gewöhnlichen Metamorphosen, die man mit einer Substanz vornehmen kann, einleuchtend erklären muß, sondern daß sie auch als ein ganz zuverlässiger Führer zu dienen hat, der es ermöglicht, in dem Labyrinth der Isomeriefälle uns mit Sicherheit zu orientieren.

Um das Verständnis zu erleichtern, wie sehr die Anzahl der möglichen Isomeren abhängig ist von der Art der Verknüpfung der Kohlenstoffatome, möge folgendes Beispiel dienen. Denkt man sich in einer Substanz, in der 6 Kohlenstoffatome ringförmig verknüpft sind, an 2 Stellen Wasserstoffatome

durch einen Substituenten *a* besetzt, so sind bloß folgende Fälle möglich, nämlich die Stellungen:



Da aber Schema 1) = 5) und 2) = 4), so folgt, daß sich nur drei isomere Disubstitutionsprodukte ableiten lassen, die man beim Benzol als ortho-, meta- und para-Verbindungen unterscheidet. Das Experiment hat die Richtigkeit dieses Schlusses für zahllose Beispiele vollständig bestätigt. Geht man aber von einem Kohlenwasserstoff aus, der 6 Kohlenstoffatome in kettenförmiger Anordnung trägt, so steigt die Zahl der möglichen Isomeren, wenn 2 Wasserstoffatome durch *a* ersetzt gedacht werden, erheblich (auf 9) an. Das folgende Schema zeigt das am Hexan C_6H_{14}.

	H_3C-	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
1.	—	—	—	—	a	a
2.	—	—	—	a	—	a
3.	—	—	a	—	—	a
4.	—	a	—	—	—	a
5.	a	—	—	—	—	a
6.	—	—	—	a	a	—
7.	—	—	a	—	a	—
8.	—	a	—	—	a	—
9.	—	—	a	a	—	—

Man pflegt die Stellen, an denen ein Substituent im Molekül steht, dadurch zu kennzeichnen, daß man die Kohlenstoffatome numeriert und dann von einem 1,2 oder 1,3 oder 2,5 usw. Derivat (also z. B. 1,3 Dichlorbenzol, 3,4 Dichlorhexan) spricht.

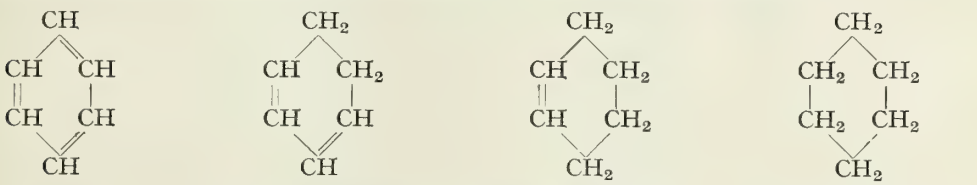
Nur solche Strukturformeln dürfen in der organischen Chemie als definitiv berechtigt angesehen werden, die das allgemeine Verhalten der Verbindungen und die beobachteten Isomerieverhältnisse restlos erklären. Solange das nicht der Fall ist, bleiben die Formeln hypothetisch.

Je größer das vorliegende Beobachtungsmaterial ist, desto sicherer werden natürlich die durch die Konstitution der Verbindungen ableitbaren Schlüsse. Was die Benzolderivate (die aromatischen Verbindungen) anbelangt, so haben die auf die Kekuléschen Voraussetzungen sich stützenden, nunmehr nahezu ein halbes Jahrhundert umfassenden beispiellos ausgedehnten Arbeiten die Theorie nicht zu erschüttern vermocht. Von wichtigen Benzolderivaten, wie es z. B. das Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$), das Anilin ($C_6H_5NH_2$), das Phenol (C_6H_5OH, Carbolsäure) sind, wird später besonders die Rede sein müssen, wenn deren technische Anwendung in Betracht gezogen wird.

Zunächst müssen wir die Konsequenzen verfolgen, die aus der Annahme einer ringförmigen Verknüpfung von Kohlenstoffatomen in theoretischer Hinsicht sich ergeben.

Anfangs war man der (aus dem Mangel an geeignetem und genügend umfangreichem Beobachtungsmaterial verständlichen) Ansicht, daß nur die den Benzolverbindungen zugrunde liegende 6-Ring-Kohlenstoffkombination realisierbar sei. Dann hat man — wesentlich mit Hilfe der nachher zu besprechenden synthetischen Methoden — gelernt, daß auch 3, 4, 5, 7, 8 Kohlenstoffatome sich zu Ringsystemen zusammenzuschließen vermögen, und hat nun diese große Gruppe im Unterschied zu den kettenförmigen Kohlenstoffverbindungen als zyklische bezeichnet und sie als tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octo-zyklische differenziert. Es ergab sich weiter, daß in einem solchen Kohlenstoffringsystem entweder nur einfache, oder neben einfachen auch doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen können. Bezüglich der hexazyklischen Verbindungen wurde dann noch besonders die Tatsache wichtig, daß neben den Substanzen vom Benzoltypus noch wasserstoffreichere existenzfähig sind, die als hydrierte Benzolverbindungen aufgefaßt werden können, die sich aber viel mehr wie gewöhnliche Fettverbindungen verhalten. Diese Körper hat man als hydroaromatische bezeichnet und sie neuerdings (unter Einbegriff auch anderer Ringsysteme) als alizyklische Verbindungen zu einer durch ihr allgemeines Verhalten zusammengehörigen Verbindungsklasse zusammengefaßt. Das Verhältnis der eigentlichen hydroaromatischen Verbindungen zum Benzol erhellt aus folgender Formelzusammenstellung:

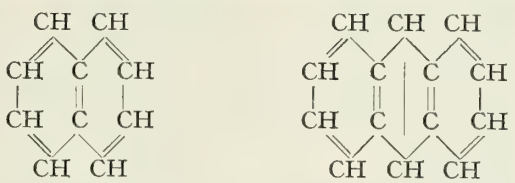
Hydroaromatische und alizyklische Verbindungen.



Benzol	Dihydrobenzol	Tetrahydrobenzol	Hexahydrobenzol
C_6H_6	C_6H_8	C_6H_{10}	C_6H_{12}

Noch ehe die Theorie der einfachen Ringsysteme sich in dieser Weise entwickelt hatte, war man zu der Anschauung gekommen, daß sich an ein bestehendes Ringsystem ein zweites und drittes angliedern könne. Es entstanden die folgenden Formeln für Naphtalin und Anthracen, deren Berechtigung so-

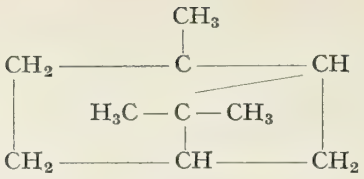
Kombinierte Ringsysteme.



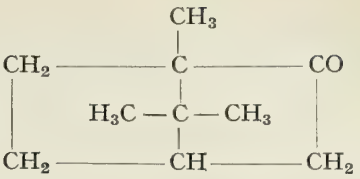
Naphtalin C_6H_8 Anthracen $C_{14}H_{10}$

wohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege erwiesen ist.

In neuester Zeit ist man endlich zu der Überzeugung gekommen, daß einige lange bekannte und praktisch wichtige natürlich vorkommende organische Verbindungen sich aus kombinierten hydrierten Ringsystemen aufbauen. Dazu gehört das gewöhnliche Terpentinöl (Pinen), der Campher und verwandte Verbindungen. Die genannten Stoffe besitzen folgende Strukturformel:



Pinen

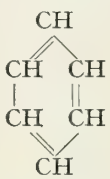


Campher

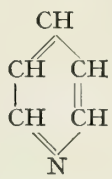
Heterozyklische Verbindungen.

Schließlich ist, wenn wir uns über die Entwicklung der Strukturlehre in großen Zügen orientieren wollen, einer Verbindungsgruppe zu gedenken, die man im Unterschied mit den gewöhnlichen zyklischen Verbindungen als heterozyklische Verbindungen bezeichnet hat. Bei diesen sind an der Ringbildung nicht bloß Kohlenstoffatome beteiligt, sondern diese werden zum Teil durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff vertreten. Von größter Bedeutung sind in dieser Gruppe die Verbindungen, die sich von stickstoffhaltigen Ringen ableiten, denn zu ihnen stehen in besonderer Beziehung viele natürliche Pflanzenbasen, nämlich die durch ihre Gift- bzw. Heilwirkung bekannten sog. Alkaloide.

Als einfachster Repräsentant dieser Gruppe sei das auch im Steinkohlenteeröl enthaltene Pyridin genannt, das sich theoretisch aus dem Benzol ableiten läßt, indem man eine der sechs vorhandenen dreiwertigen (CH)-Gruppen durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt denkt.



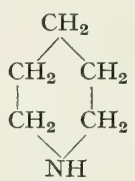
Benzol



Pyridin

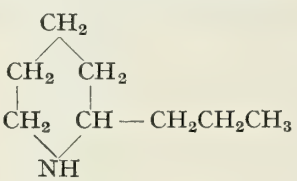
Ebenso wie zum Benzol die hydroaromatischen Verbindungen in enger Beziehung stehen, kennt man hydrierte Abkömmlinge der Pyridinbasen. Das im Pfeffer vorgebildet enthaltene Piperidin (I) und das dem Schierling die Giftigkeit verleihende Coniin (II) seien hier angeführt; auch das die Kombination

I)



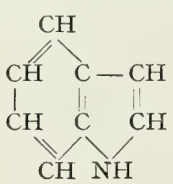
Piperidin

II)



Coniin

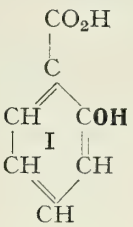
eines Kohlenstoffringes mit einem Stickstoffringe repräsentierende, als Eiweißspaltungsprodukt wichtige, übelriechende Indol:

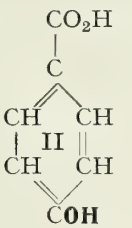


Die Berechtigung der Strukturformeln für die organischen Verbindungen reicht, wie nicht eindringlich genug betont werden kann, immer nur so weit, wie für jeden einzelnen Fall ein genügendes experimentelles Beweismaterial für die Verkettung der Atome in der Verbindung durch Studium ihrer Metamorphosen, durch planmäßigen Abbau und durch synthetischen Aufbau erbracht worden ist. Willkürliche oder wenigstens nicht genügend gestützte Konstruktionen auf dem Papier, an denen es von Anbeginn nicht gefehlt hat und auch heute nicht fehlt, sind eher geeignet, den Fortschritt zu hemmen als zu fördern. Teilweise zurückgehalten ist die richtige Erkenntnis bezüglich des Baues der Kohlenstoffverbindungen durch den Umstand, daß man anfangs alle chemischen Formeln in die Ebene projizierte und der Vorstellung Vorschub leistete, es lägen die ein Molekül zusammensetzenden Atome unter allen Umständen in einer Ebene, und die C-Atome einer Kohlenstoffkette in einer geraden Linie, obgleich die Benutzung der Kekuléschen Atommodelle geeignet gewesen wäre, vor einer solchen Annahme zu warnen. Die Folge davon war, daß man sich lange Zeit gewisse bestehende und mit der Theorie scheinbar unvereinbare Isomeriefälle nicht erklären konnte.

Stellungs- und Orts-Isomerie.

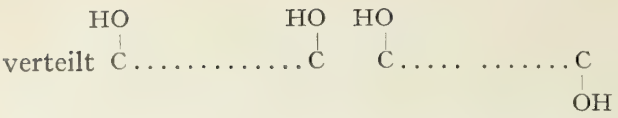
Man unterschied anfangs nur zwischen Bindungsisomerie und Stellungs- oder Ortsisomerie. Bei der ersteren Art der Isomerie zeigen die in den isomeren Verbindungen enthaltenen Atome eine ganz verschiedene Art der Verkettung. Der Äthylester der Ameisensäure $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O.CH_2CH_3$ ist isomer mit dem Methylester der Essigsäure $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$; im cyansauren Ammonium sind, wie oben schon gezeigt wurde, die Atome ganz anders angeordnet als im isomeren Harnstoff. In der Stellungs- oder Ortsisomerie ist die Art der Atomverknüpfung bei den Isomeren identisch, nur die relative Stellung eines Bestandteils im Molekül ist verschieden: Das Hydroxyl im Normal-Propylalkohol $CH_2CH_2CH_2OH$ steht an einem anderen Kohlenstoffatom als im Isopropylalkohol $CH_3CH(OH)CH_3$, das in der Salicylsäure (I) an einem andern Ort als in der Paraoxybenzoesäure (II).





Raum- oder Stereo-Isomerie.

Liegen nun aber die Atome einer Verbindung nicht alle in einer Ebene, so sieht man a priori eine weitere, noch feinere Art der Isomerie als möglich voraus. Bei ganz gleicher Bindungsart und Ortsstellung der Atome im Molekül können nämlich, um ein möglichst einfaches Beispiel zu wählen, etwa 2 OH-Gruppen beide auf derselben Seite einer Ebene liegen, in der die Kohlenstoffatome des Moleküls sich befinden, oder auf beiden Seiten der Ebene



. Diese Art der Isomerie kann man Raumisomerie nennen. Die mannigfaltigen und z. T. komplizierten Probleme, welche dieser Teil der chemischen Wissenschaft zu lösen hat, der nicht nur auf die Bindungsart und die relative Stellung der Atome Rücksicht nimmt, sondern auch auf die gegenseitige Lage der Bestandteile im Raum, wird jetzt als Stereochemie bezeichnet.

Frühzeitig entdeckte Isomeriefälle, für deren Vorhandensein die Strukturchemie keine genügende Erklärung fand (z. B. der der Fumar- und Maleinsäure, s. S. 230) haben später durch Annahme von Raumisomerie eine glatte Deutung gefunden.

Eine unumgängliche Vorbedingung für die Aufstellung und die Lösung der Aufgaben der Stereochemie war natürlich das Vorhandensein der Strukturchemie. Man mußte eine Vorstellung von der Art des Aufbaus eines Moleküls gewonnen haben, ehe man über die räumlichen Beziehungen der Atome diskutieren konnte. Daher sind die historisch relativ weit zurückliegenden ersten Beobachtungen über Raumisomerie zunächst ohne bestimmte Erklärung geblieben.

Die erste Quelle für stereochemische Betrachtungen ist aus den klassischen Arbeiten von Pasteur über die Modifikationen der Weinsäuren entsprungen (1860).

Pasteur. Die natürlich vorkommende gewöhnliche Weinsäure dreht in wäßriger Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts. Pasteur zeigte, daß es eine mit derselben Intensität nach links drehende Weinsäure gibt. In festem kristallisierten Zustand unterscheiden sich beide dadurch, daß bei den kristallographisch im übrigen identischen Kristallen gewisse hemiedrische Flächen bei der Rechtsweinsäure auf der rechten, bei der Linksweinsäure auf der linken Seite der Kristalle so liegen, daß beide Kristallarten als nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbildformen zueinander erscheinen.

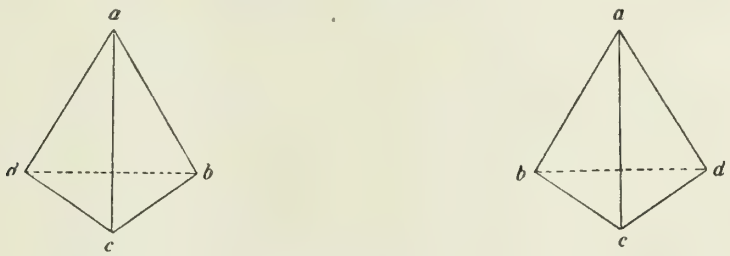
Pasteur zeigte weiter, daß aus einer Lösung gleicher molekularer Mengen von Rechts- und Linksweinsäure eine neue Verbindung, die Traubensäure kristallisiert, die optisch inaktiv ist und eine ganz andere Kristallform besitzt wie die Komponenten. Zugleich fand Pasteur Methoden, die es erlauben, die Traubensäure wieder in die beiden optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. Chemisch verhalten sich nun diese drei verschiedenen Moleküle vollständig gleich, und dasselbe gilt von einer vierten, gleichfalls inaktiven Modifikation der Säure, die sich aber von der Traubensäure dadurch unterscheidet, daß sie sich nicht in optisch aktive Komponenten zerlegen läßt.

J. Wislicenus. Ein analoger Fall, wie ihn die Weinsäure aufweist, wurde 1873 durch Joh. Wislicenus an der Milchsäure konstatiert, und Wislicenus hat es zum erstenmal klar ausgesprochen, daß man sich die Verschiedenheit solcher optisch isomerer Substanzen von gleicher Strukturformel nur durch verschiedene Lage der Atome im Raum erklären könne.

1874 entwickelte dann van't Hoff die Ansichten, welche die Grundlage van't Hoff.
für alle stereochemischen Betrachtungen geworden sind. Ähnliche Ansichten äußerte zu derselben Zeit Le Bel.

Die Grundlage dieser Anschauungen ist folgende: Wenn ein Kohlenstoffatom durch Vermittlung der ihm innewohnenden Valenzkräfte vier andere Atome bindet, so liegt es mit diesen nicht in einer Ebene, sondern es findet eine derartige räumliche Verteilung statt, daß, wenn man sich das Kohlenstoffatom in den Schwerpunkt eines regulären Tetraeders eingesetzt denkt, die vier mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Einzelatome in den Ecken dieses regulären Tetraeders liegen. (Diesen Bedingungen entspricht, wie an anderer Stelle (S. 217) schon hervorgehoben wurde, das Kekulésche Atommodell.)

Macht man nun diese Annahme, so zeigt sich, daß, wenn ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Atomen (oder Radikalen) a, b, c, d verbunden ist, zwei verschiedene Anordnungen möglich sind, die sich nicht zur Deckung bringen lassen und sich verhalten wie Bild und Spiegelbild.



Damit erklärt sich nun die Tatsache, daß (wie zuerst Biot 1816 nachgewiesen hat) eine Reihe von Substanzen existieren, die optisch aktiv sind, und wie das Pasteur für die Weinsäure zeigte, in zwei Modifikationen auftreten, von denen die eine ebenso stark rechtsdrehend ist, wie die andere linksdrehend, die im übrigen aber chemisch genau dieselbe Struktur besitzen: Diese Substanzen verhalten sich eben tatsächlich wie Bild und Spiegelbild zueinander.

Das erhellt besonders auch aus folgender Tatsache. In kristallisiertem Zustand weisen solche optisch verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes häufig eine sog. enantiomorphe Kristallgestalt auf, d. h. es zeigen sich an den Kristallen hemiedrische Flächen, die bei der rechtsdrehenden Modifikation auf der entgegengesetzten Seite liegen wie bei der linksdrehenden: es treten also nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbildformen auf.

Ein System, das den eben erwähnten Bedingungen entspricht, nannte van't Hoff ein asymmetrisches, und ein Kohlenstoffatom, das mit vier voneinander verschiedenen Bestandteilen verknüpft ist, wurde auch kurz als asymmetrisches Kohlenstoffatom bezeichnet.

Die Annahme, daß die optische Aktivität an die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül geknüpft sei, konnte sich zur Zeit der Aufstellung der Theorie nur auf eine ziemlich geringe Zahl von Beispielen stützen (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Amylalkohol, einige Zuckerarten usf.), seitdem ist jeder Zweifel an der Richtigkeit der von van't Hoff gemachten

Voraussetzung geschwunden, da zahllose Untersuchungen sie bestätigt haben. Nur hat in neuester Zeit die Theorie insofern eine Erweiterung erfahren (die aber van't Hoff auch schon in Rechnung gezogen hatte), als nachgewiesen worden ist, daß optische Aktivität auch eintreten kann, wenn, ohne daß ein einzelnes asymmetrisches Atom anwesend zu sein braucht, überhaupt die Molekularfiguration asymmetrisch (enantiomorph) ist, wie es durch das Schema $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!\rangle c = c = c\langle\!\!\begin{matrix} c \\ d \end{matrix}$ ausgedrückt wird.

An sehr zahlreichen Beispielen ist auch weiter festgestellt, daß eine optisch inaktive Substanz von gewöhnlich abweichenden Eigenschaften entsteht, wenn man gleiche molekulare Mengen der rechts (*d*) und links (*l*) Modifikation in Lösung mischt. Diese Erscheinung hat man Racemie genannt, in Anlehnung an den Namen der Traubensäure (Acidum racemicum), deren Entstehung durch Kombination aus Rechts- und Linksweinsäure von Pasteur zuerst nachgewiesen war.

Racemie. Zerlegung racemischer Verbindungen in die Komponenten.

Die Prinzipien, die Pasteur schon benutzt hatte, um eine optisch inaktive, racemische Verbindung in ihre optisch aktiven Komponenten zu zerlegen, sind mit großem Vorteil nun auch zur Spaltung solcher Verbindungen angewandt worden, die man zunächst nur in der inaktiven Form kannte, die aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und von denen man daher voraussetzen mußte, daß sie in optisch aktiven Modifikationen existenzfähig sein würden. Das war aus folgendem Grunde noch von Bedeutung. Es gelang nicht, auf rein synthetischem Wege zu aktiven Verbindungen zu gelangen, wenn die künstlich erhaltenen Verbindungen bezüglich ihrer Struktur auch allen Voraussetzungen für optische Aktivität entsprachen. Die Erklärung dafür war die, daß bei der künstlichen Bildung der Substanzen die Bedingungen für Entstehung der rechts- und linksdrehenden Modifikationen so gleichartig sind, daß beide in derselben Menge entstehen. Infolgedessen muß man dann immer den racemisch-inaktiven Körper erhalten. Wenn diese Betrachtung richtig war, so mußte aber eine Zerlegung solcher Moleküle in die optisch aktiven Komponenten möglich sein, und dazu bewährten sich nun eben die Pasteurschen Methoden, die nach einigen Richtungen noch Erweiterung erfahren haben.

Von den Spaltungsmethoden beruhen die wichtigsten auf folgenden Prinzipien:

1. Wenn es sich um Spaltung von Racemverbindungen saurer oder basischer Natur handelt, kann man eine Salzbildung mit aktiven Basen oder Säuren herbeiführen, die mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Es können aus den Komponenten des Racemkörpers dann Salze entstehen, die nicht mehr Spiegelbildformen voneinander sind, und sofern sich diese durch Löslichkeit unterscheiden, ist die Möglichkeit der Trennung gegeben.

2. Die Eiweißstoffe organisierter Gebilde sind optisch aktiv, und die Erfahrung hat gezeigt, daß diese aus Racemverbindungen nur eine der Komponenten zu assimilieren vermögen, falls sie überhaupt imstande sind, den vor-

liegenden chemischen Stoff anzugreifen. So beobachtete schon Pasteur, daß, wenn eine Lösung von traubensaurem Ammonium schimmelt, sie optisch aktiv wird, indem die Rechtskomponente mit dem Wachstum des Pilzes schwindet und linksweinsaures Ammonium übrig bleibt. Schimmelkulturen von Penicillium glaucum in eine Racemverbindung ausgesäet, bewirken demgemäß unter Umständen eine Spaltung, bei der allerdings die eine Komponente verloren geht. Auch organisierte Fermente vermögen ähnliches zu leisten. Bei Gärungen kommt dann nur eine der aktiven Komponenten einer Racemverbindung zur Vergärung.

Diese Methode pflegt man als biochemische Methode zu bezeichnen.

3. Die Rechts- und Linksformen einer Verbindung liefern beim Zusammenkristallisieren nicht immer Mischkristalle von besonderen Eigenschaften, sondern manchmal auch nur mechanische Gemenge, oder es kann die Entstehung von Racemformen auf bestimmte Temperaturgebiete beschränkt sein. Dieser Fall liegt z. B. beim traubensauren Natriumammonium vor, aus dessen Lösungen sich unterhalb 27° Gemische von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium ausscheiden, deren Kristalle man mechanisch trennen kann, indem man bei der Auslese die an den Kristallarten verschieden liegenden charakteristischen hemiedrischen Flächen als Kennzeichen benutzt. Auf diesem Wege gelang es Pasteur die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zu spalten.

Sobald in einer Verbindung mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten, wächst in der Regel die Zahl der von der Substanz möglichen Raumisomeren, denn jedes asymmetrische Kohlenstoffatom kann bestimmend auf die Konfiguration des Moleküls wirken. Ein bekanntes Beispiel dafür bieten die Zuckerarten.

Z. B. schließt das Traubenzucker-(Glucose-) Molekül vier asymmetrische Kohlenstoffatome ein, die in der folgenden Formel durch fetten Druck ausgezeichnet sind: HOH_2C — **C**HOH — **C**HOH — **C**HOH — **C**HOH — COH. Bei den Verbindungen der Zuckergruppe ist die Zahl der Raumisomeren daher sehr groß. Ihre Aufklärung verdanken wir den ausgedehnten und bahnbrechenden Arbeiten von Emil Fischer.

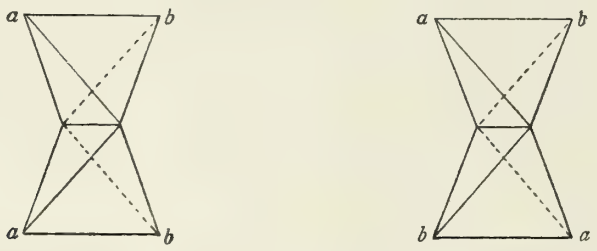
Ohne daß es möglich ist, diesen komplizierten Erscheinungen an dieser Stelle weiter nachzugehen, muß doch noch auf eine Tatsache hingewiesen werden, die bei Gelegenheit der Beobachtungen über die Isomerieverhältnisse bei der Weinsäure auch schon von Pasteur aufgefunden ist, nämlich die Existenz einer inaktiven, im Gegensatz zur Traubensäure nicht spaltbaren Weinsäure. Die Weinsäure enthält in ihrem Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, besitzt dabei aber, wie die Strukturformel zeigt, einen völlig symmetrischen Bau: HO_2C — **C**H(OH) — **C**H(OH) — CO_2H. Ist die Raumanordnung der Bestandteile nun so, daß beide asymmetrische Kohlenstoffatome entweder die Rechts- oder die Linksdrehung veranlassen, so entstehen die beiden entgegengesetzt drehenden aktiven Weinsäuren. Ist die Anordnung im Molekül aber eine derartige, daß das eine Kohlenstoffatom die Rechtsdrehung, das andere Linksdrehung bewirken würde, so findet eine innere Kompen-

sation statt, und das Molekül bleibt optisch wirkungslos. Da die in der optischen Wirkung sich neutralisierenden Komponenten hier das Molekül aufbauen, kann von einer Spaltung in zwei verschiedene optisch aktive Substanzen natürlich keine Rede sein. Dies Beispiel zeigt, daß bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen neben den inaktiven Racemformen auch nicht spaltbare inaktive Modifikationen werden auftreten können, sobald das Molekül symmetrischen Bau besitzt.

Neben den raumisomeren Formen einer Verbindung, die auf die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zurückgeführt werden können (bzw. auf den Enantiomorphismus des Moleküls), hat man noch Raumisomere anderen Charakters kennen gelernt, die sich nur bei Verbindungen finden, die eine Äthylenbindung im Molekül aufweisen.

Geometrische Isomerie.

Die erste Klarlegung solcher Isomerieerscheinung, die man auch als geometrische Isomerie bezeichnet, verdanken wir Joh. Wislicenus, der 1887 die Konsequenzen zog, die sich ergeben, wenn man unter Anwendung des Tetraedersymbols für den Kohlenstoff die Verbindungen betrachtet, die eine sog. Doppelbindung (Äthylenbindung) aufweisen. Eine derartige Bindung kann im Modell durch Aneinanderlegung zweier Tetraederkanten wiedergegeben werden:



Nimmt man ein derartiges System als stabil an, so erkennt man sofort, daß bei dem Herantreten von je zwei gleichartigen Bestandteilen an die Kohlenstoffatome zwei Raumisomere gleicher Struktur möglich werden. Am einfachsten verdeutlicht man sich diese Isomeren, von der Strukturformel für Äthylen ausgehend, in folgenden Projektionen:

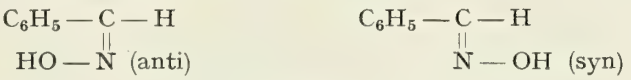
$$\begin{array}{l} \mathrm{HCH} \\ \| \\ \mathrm{HCH} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \mathrm{a{-}C{-}b} \\ \| \\ \mathrm{a{-}C{-}b} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \mathrm{a{-}C{-}b} \\ \| \\ \mathrm{b{-}C{-}a} \end{array}$$

d. h. denkt man sich senkrecht zur Ebene des Papiers durch die Kohlenstoffatome des Systems eine Ebene gelegt, so können die beiden Bestandteile a und b entweder auf derselben Seite oder auf verschiedenen Seiten dieser Ebene liegen. Die erste Stellung hat man die cis-Stellung, die zweite die trans-Stellung genannt.

Diese Auffassung gibt eine vollständige Erklärung für die Ursache der bis dahin unerklärten Isomerie zwischen der Maleinsäure $\begin{array}{l} \mathrm{H.C.COOH} \\ \| \\ \mathrm{H.C.COOH} \end{array}$ und Fumarsäure $\begin{array}{l} \mathrm{HO_2C-CH} \\ \| \\ \mathrm{C.H.CO_2H} \end{array}$. Sie hat sich des weiteren sehr fruchtbar für die

Deutung analoger Fälle, namentlich auch für das Verständnis der komplizierten Verhältnisse erwiesen, die man bei den ungesättigten zyklischen Verbindungen antrifft deren Erörterung aber zu sehr in das Detail der Isomeriefragen der organischen Körper führen würde. Ebenso muß auf ein näheres Eingehen darauf verzichtet werden, wie diese Art der Raumbetrachtung von Werner und Hantzsch auch auf Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen ausgedehnt und zur Erklärung von Isomerieerscheinungen benutzt wurde, die z. B. bei den Oximen und Diazoverbindungen sich beobachten lassen. Hier wurde zur Unterscheidung der Raumkonfigurationen, wie z. B.:

Theorie von Werner und Hantzsch.



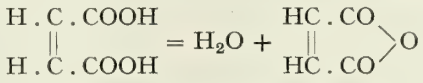
Benzaldoxim

die Bezeichnung syn- und anti-Form eingeführt.

Einen unmittelbaren Nutzen brachten die neu gewonnenen Anschauungen über räumliche Isomerie den Chemikern, indem sie das Verständnis für das charakteristische Verhalten mancher Verbindungen eröffneten.

Theorie der Ringbildung.

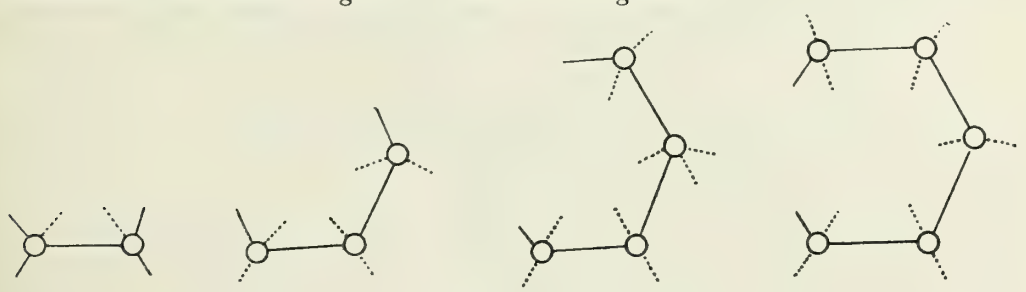
Knüpfen wir an die eben erörterten Unterschiede der Konfiguration der Maleinsäure und der Fumarsäure an, so wird nun klar, warum nur die erstere Säure, nicht aber die Fumarsäure leicht unter Wasserabspaltung ein Anhydrid gibt. In der Maleinsäure liegen nämlich die beiden Carboxylgruppen räumlich nahe, und der Wasseraustritt vollzieht sich leicht:



Bei der Fumarsäure verhindert die im Molekül räumliche Entfernung der Gruppen die Reaktion.

Ganz neue Einblicke in das Wesen vieler chemischer Reaktionen eröffneten sich, als man auf Grund der neu gewonnenen Vorstellungen die Gestalt eines Moleküls sich vergegenwärtigte, das eine Anzahl von Kohlenstoffatomen in sog. kettenförmiger Anordnung enthält.

Hatte man sich bis dahin eine solche Kette geradlinig gedacht, so mußte man bei Benutzung der tetraedrischen Modelle zu einer ganz anderen Vorstellung von der Gestalt der Moleküle gelangen. Bei der Aneinanderreihung mehrerer Atommodelle ergibt sich nämlich folgendes Bild:



d. h. mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nähert sich das Molekül immer mehr der Ringform und weist bei einem Gehalt von 5—7 Kohlenstoffatomen annähernd Ringform auf.

Nun war ersichtlich, warum bei bestimmter Stellung von Hydroxyl im Molekül so auffallend leicht unter Wasseraustritt Ringschluß erfolgt (wie es z. B. bei der Bildung der sogenannten Lactone zutrifft) und worauf ganz im allgemeinen die Bildung von Kohlenstoffringen zurückzuführen ist.

Inzwischen hatte man aber experimentell beobachtet, daß die Stabilität der Kohlenstoffringe je nach ihrem Kohlenstoffgehalt eine sehr verschiedene ist. Die Drei- und Vierringe (Tri- und Tetrazyklische Verbindungen) $C\overset{C}{\diagup\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\diagdown}C$ und $\begin{matrix} C-C \\ | \quad\; | \\ C-C \end{matrix}$ sind viel unbeständiger und gehen sehr viel leichter in Kombinationen mit kettenförmiger Anordnung der C-Atome zurück, als die Fünf- und Sechsringe. Siebenringsysteme erweisen sich wieder unbeständiger, und Achtringsysteme sind nur noch schwer realisierbar. Ad. von Baeyer hat daraufhin eine „Theorie der Ringschließung" gegründet, die auf folgender Basis beruht. Nach ihm wirken die vier Valenzen des Kohlenstoffs in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der (als Kohlenstoffatom gedachten) Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ ausmachen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat. Diese Ablenkung aus der Normallage beträgt (bloß einfache C-Bindungen vorausgesetzt) beim Dreiring 60°, beim Vierring 9° 44′, beim Fünfring 0° 44′, beim Sechsring — 5° 16′, beim Siebenring — 9° 33′ usf. Daraus wird gefolgert, daß das Fünfringsystem das beständigste sein und sich besonders leicht bilden muß, was den Tatsachen gut zu entsprechen scheint. Stehen im Ringsystem auch Doppelbindungen, so ändern sich die Spannungsverhältnisse, und man muß schließen, daß der Atomanordnung, wie sie im Benzol vorliegt, besondere Stabilität zukommen muß, was die Tatsachen ja auch vollständig bestätigen.

Die Baeyersche Hypothese hat sich bei den experimentellen Arbeiten über die zyklischen Verbindungen sehr förderlich erwiesen, bedarf jedoch in der vorliegenden Form mindestens der Einschränkung. Einerseits hat sich nämlich herausgestellt, daß die Stabilität der Ringsysteme nicht nur vom Umfang (also Kohlenstoffgehalt) des Ringes abhängt, sondern auch von den Gruppen, die an den Ringkohlenstoffatomen stehen. Andererseits haben sich bei sehr einfachen Umformungen spontan Übergänge eines Fünfringsystems in ein Sechsringsystem und eines Sechsringsystems in ein Siebenringsystem beobachten lassen, die nach der Spannungstheorie nicht eintreten sollten.

Sterische Hinderungen

Wenn die Anschauungen betreffs der räumlichen Konfiguration der Kohlenstoffverbindungen überraschende Aufschlüsse darüber gegeben haben, weshalb manche früher unerklärbaren Isomerieerscheinungen eintreten, und wenn man weiter auf Grund derselben Anschauung eine sehr befriedigende Erklärung für eine große Reihe eigenartiger Reaktionen gewonnen hat, so ist durch sie endlich auch noch dafür ein Verständnis angebahnt, weshalb in manchen Fällen Reaktionen sich nicht verwirklichen lassen, deren Eintreten man (ohne Berücksichtigung der Raumverhältnisse) nach Analogie voraussetzen sollte.

Das Ausbleiben der zu erwartenden Reaktionen läßt sich dann häufig durch das Vorhandensein sterischer Hinderungen erklären, d. h. durch Hinderungen, die durch die Gestalt des Moleküls oder durch die Raumerfüllung der im Molekül enthaltenen Bestandteile bedingt werden.

So beruht die Unfähigkeit der Fumarsäure oder der Terephtalsäure ein Anhydrid zu liefern auf sterischer Hinderung, die durch Fernstellung der Hydroxyle in den Carboxylgruppen voneinander hervorgerufen wird (s. oben). Wenn aber das dem Campher im Verhalten im übrigen sehr ähnliche Fenchon bei gewissen Metamorphosen seinen Sauerstoff viel schwerer gegen komplizierte Radikale austauscht wie der Campher, so ist der Grund dafür in der gewissermaßen beengten Stellung der Carbonylgruppe im Fenchon zu suchen, deren Nachbarkohlenstoffatome keinen Wasserstoff tragen, sondern mit Kohlenstoffwasserstoffradikalen beladen sind.

Die gesamten Betrachtungen über den strukturellen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen und über die räumliche Anordnung der Bestandteile eines Moleküls, auf Grund deren sich die organische Chemie im Verlauf der letzten Dezennien entwickelt hat, haben zur stillschweigenden Voraussetzung, daß die Atome innerhalb des Moleküls sich in einer stabilen Gleichgewichtslage befinden. Nur unter dieser Voraussetzung hat die Darstellung der Moleküle durch starre Atommodelle (oder deren graphische Projektion in die Ebene, wie die Strukturformeln sie wiedergeben wollen) eine Berechtigung. Die Frage ist nun: sind die Beziehungen der ein Molekül aufbauenden Atome zueinander wirklich in dem durch unsere Strukturformeln ausgedrückten Sinne als unveränderlich anzusehen? Um diese Frage bestimmt beantworten zu können, müßten wir mehr, als es gegenwärtig der Fall ist, von der Natur der chemischen Verwandtschaftskräfte wissen und von den dynamischen Verhältnissen, durch die die Welt der chemischen Moleküle beherrscht wird. Einen Weiterbau unseres Wissens nach dieser Richtung müssen wir von der Zukunft erhoffen, die den Wert unserer heutigen Formelbilder und „Konstitutionsformeln" aber voraussichtlich anders einschätzen wird, als es heute vielfach geschieht.

Unsere Theorie kann man mit einem Gerüst vergleichen, mit dessen Hilfe wir das große Gebäude der Chemie aufzurichten trachten. Steigt der Bau in die Höhe, so werden die unteren Etagen des Gerüstes überflüssig, wie denn das ganze Gerüst überhaupt nur Mittel zum Zweck ist und nicht Selbstzweck.

Tautomerie (Desmotropie).

Daß die heutigen Strukturformeln, auch in ihrer räumlichen Deutung, noch recht unzulänglich sind, darüber belehren uns Erscheinungen, aus denen deutlich hervorgeht, daß der ein Molekül zusammensetzende Atomkomplex sich oft in so labiler Gleichgewichtslage befindet, daß es schwer zu bestimmen ist, welchem charakteristischen Verbindungstyp die Substanz, die durch die Formel dargestellt werden soll, zugerechnet werden muß. Die Erscheinungen, um die es sich hier handelt, hat man als Tautomerie oder Desmotropie bezeichnet. Ein klassisches Beispiel, das zur Erläuterung der Tatsache dienen kann, haben wir in Verbindungen von der Art des Acetessigesters. Diese Verbindung verhält

sich bei manchen Metamorphosen wie ein gesättigtes Keton, $CH_3C(=O)-CH_2CO_2R$, bei manchen wie ein ungesättigter Alkohol, $CH_3-C(OH)=CH\,.\,CO_2R$, Analoges findet man bei vielen Verbindungen, in denen man das Vorhandensein der Gruppierung ($COCH_2$) annehmen kann. Sie reagieren bald in der Ketoform $R\,.\,COCH_2R'$, bald in der Enolform $R\,.\,C(OH)=CHR'$, durch welche Bezeichnungen man diese beiden Formen zu unterscheiden pflegt. Auch bei manchen andersartigen (z. B. stickstoffhaltigen) Gruppierungen treten entsprechende Erscheinungen ein. In manchen Fällen gelingt es zwar, die beiden isomeren Formen zu isolieren, in anderen ist das aber bisher nicht geglückt, und man ist daher genötigt, dem Molekül ein labiles Gleichgewicht zuzuschreiben, das sich in keiner bestimmten Strukturformel fixieren läßt.

Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Konstitution.

Eine Hilfe bei der Entscheidung über die richtige Auffassung einer Verbindung bieten uns nun in vielen Fällen die Erfahrungen, die man im Verlauf der Arbeiten der letzten Jahrzehnte über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften einer Substanz von ihrer Molekularstruktur und ihrer räumlichen Konfiguration gemacht hat. Wenn man auf diese Verhältnisse auch sehr frühzeitig das Augenmerk gerichtet hat, so bedurfte es doch der ungeheueren Anhäufung des experimentellen Materials, das in den letzten Jahrzehnten herbeigebracht ist, um die einschlägigen Gesetzmäßigkeiten herausfinden oder wenigstens auf eine genügend sichere Basis stellen zu können. Von den physikalischen Konstanten, die dabei eine besondere Rolle spielen, kommen namentlich folgende in Betracht:

1. Die Siedepunkte und Schmelzpunkte. Daß innerhalb einer homologen Reihe mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die Siedepunkte proportional ansteigen, ist früher schon erwähnt. Das gilt aber nur, wenn man Verbindungen mit unverzweigter Kohlenstoffkette miteinander vergleicht. Eine Verzweigung der Kette bedingt bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt ein Fallen des Siedepunkts, so daß bei Isomeren der Siedepunkt um so niedriger liegt, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist. Ebenso kann die Ortsstellung einer Gruppe im Molekül den Siedepunkt wesentlich beeinflussen. Die Substitutionsprodukte kettenförmig angeordneter Kohlenwasserstoffe sieden um so niedriger, je mehr der Substituent gegen die Mitte des Moleküls rückt.

Merkwürdige Beziehungen treten auch manchmal zwischen der Konstitution und den Schmelzpunkten der Verbindungen hervor. Bei tertiären Alkoholen liegt z. B. im allgemeinen der Erstarrungspunkt erheblich höher, als bei den isomeren sekundären oder primären. Die trans-Modifikationen geometrisch isomerer Äthylenderivate pflegen höher zu schmelzen als die cis-Modifikationen, bei den racemisch inaktiven Körpern findet sehr häufig (nicht immer) dasselbe statt, im Vergleich mit den optisch aktiven Komponenten. In der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren schmelzen die mit paarer Anzahl an Kohlenstoffatomen höher als die folgenden Säuren mit unpaarer usf.

2. Die Dichten. Diese stehen in deutlicher Abhängigkeit vom Molekulargewicht, bei Isomeren tritt aber ebenso eine Abhängigkeit vom inneren Bau des Moleküls hervor.

3. Das Rotationsvermögen optisch aktiver Körper. Hier sind die Versuche, eine Abhängigkeit der Rotationsintensität vom Bau aufzudecken, bisher weniger erfolgreich gewesen. Als sicher darf gelten, daß beim Übergang einer gesättigten aktiven Verbindung in eine solche von geringerem Sättigungsgrad meist eine Verstärkung der Rotationsintensität eintritt.

4. Das Refraktions- und Dispersionsvermögen. Was diese Konstanten betrifft, so hat sich ihre Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle mit besonderer Deutlichkeit ergeben, und ihre Feststellung ist zu einem kaum mehr entbehrlichen Hilfsmittel bei der Lösung mancher Konstitutionsfragen geworden. Das Brechungsvermögen einer Substanz in flüssigem Zustand ist eine additive Eigenschaft, d. h. sie setzt sich aus der Summe der Atomrefraktionen der das Molekül aufbauenden Elemente zusammen. Es hat sich aber ergeben, daß sowohl die Art der Bindung der mehrwertigen Elemente als auch — bei Kohlenstoffdoppelbindungen — die relative Lage der Bindungen im Molekül das Brechungsvermögen beeinflußt. Doppelt gebundener Sauerstoff hat ein höheres Brechungsäquivalent als einfach gebundener; Ketone zeigen daher ein höheres Brechungsvermögen als isomere Alkohole. Eine zwei Äthylenbindungen enthaltende Kohlenstoffverbindung zeigt ein merklich höheres Brechungsvermögen, wenn die beiden Äthylenbindungen benachbart (konjugiert) liegen, als wenn sie räumlich entfernt stehen usw. Noch größere Unterschiede zeigen sich z. T., wenn man das Dispersionsvermögen bindungsisomerer Substanzen miteinander vergleicht. Auf Grund dieser Tatsachen hat sich die optische Untersuchung der Kohlenstoffverbindungen zur Entscheidung von Konstitutionsfragen schon vielfach mit großem Vorteil verwerten lassen.

Methoden der Synthese.

Die detaillierten Anschauungen über die Struktur der organischen Verbindungen und über die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von dieser Struktur konnten erst gewonnen werden, nachdem es durch Ausbildung der Methoden der Synthese gelungen war, in großem Umfange experimentelles Material herbeizuschaffen, das sich eignete, zur Lösung der einschlägigen Fragen zu dienen. Das Kapitel der Synthese von Kohlenstoffverbindungen besitzt für die Entwicklung der chemischen Theorie eine entsprechend große Bedeutung wie für die Entwicklung der chemischen Technik und erfordert daher eine besondere Betrachtung.

Noch im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts glaubte man, daß bei dem Zustandekommen der unorganischen und der organischen chemischen Gebilde ganz verschiedene Kräfte wirksam seien und daß für den Aufbau der letzteren unbedingt eine besondere Kraft, die Lebenskraft, nötig sei. Berzelius schrieb in seinem Lehrbuch an der Stelle, wo er von den organischen Verbindungen zu sprechen beginnt: „In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen als in der toten. Die Produkte ihrer gegenseitigen

Einwirkungen werden daher ganz anders als in dem Gebiet der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der toten Natur und in den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, daß wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln." Und daß diese Skepsis bei Berzelius auch dann noch nicht vollständig geschwunden war, nachdem Wöhler im Jahre 1828 die berühmte Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff gelungen war, geht daraus hervor, daß Berzelius nach Besprechung dieser Tatsache schreibt (1837): „Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solcher Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese merkwürdige Nachahmung immer zu unbedeutend, als daß wir jemals hoffen dürften, organische Stoffe künstlich hervorzubringen und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur gelingt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen." Über diese Punkte haben sich die Ansichten in der Folge aber vollständig gewandelt, und wenn wir zurückblicken, so erscheint die Zeitspanne sehr kurz, in welcher die Chemiker von der resignierten Anschauung des Berzelius zu der heute herrschenden stolzen Überzeugung gelangten, daß es keine von der Natur produzierte chemische Verbindung gibt, die die Chemie nicht lernen sollte künstlich aufzubauen, sei sie auch noch so kompliziert zusammengesetzt, wie etwa die Eiweißsubstanz des Tierkörpers. Nur darf man die Aufgaben, welche die synthetische Chemie zum großen Teil gelöst hat und zum weiteren gewiß noch restlos lösen wird, nicht mit dem Problem verwechseln: die Lebensvorgänge in den Organismen nachzuahmen und lebensfähige Zellen auf chemischem Wege zu erzeugen. In solcher Richtung sich bewegende Probleme gehören überhaupt nicht in das Gebiet der organischen Chemie, sondern in das der Physiologie. Die Mittel, welche der lebenden Zelle zur Produktion organischer Stoffe zur Verfügung stehen, sind uns — ungeachtet der Fortschritte unserer Kenntnisse über die Bedeutung und die Funktionen der Enzyme — fast noch ebenso unbekannt und rätselhaft, wie sie es zur Zeit von Berzelius waren.

Aber wenn es der Chemie auch noch nicht gelungen ist, der Natur ihre letzten Geheimnisse abzulauschen, und es dahingestellt bleiben muß, ob es überhaupt möglich ist, Leben auf chemischem Wege hervorzurufen, so hat die Chemie doch eben eigene und besondere Wege zu finden gelernt, um zu denselben Resultaten wie die lebende Natur zu gelangen, insoweit es sich um die synthetische Bildung, selbst sehr komplizierter kohlenstoffhaltiger Moleküle handelt. Ja, die Chemie leistet in dieser Richtung insofern sogar mehr als die lebende Zelle, als sie eine Unzahl von komplizierten Kohlenstoffverbindungen aufzubauen vermag, deren Bildung der lebenden Zelle nicht möglich ist, weil ihr die Einrichtungen zur Hervorbringung vieler Kombinationen fehlen, oder weil sie gewisse Elemente überhaupt nicht zu assimilieren vermag. Davon wird noch zu sprechen sein, wenn von den praktischen Erfolgen der organischen Chemie die Rede ist.

Was nun die Methoden betrifft, die zwecks des synthetischen Aufbaues organischer Verbindungen Verwertung finden können, so ist es zweckmäßig, zwei Abwandlungsarten zu unterscheiden. Man kann nämlich erstens aus einem gegebenen Stoff durch Umformung einen anderen darstellen bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, und man kann zweitens aus einer Verbindung mit gegebenem Kohlenstoffgehalt eine an Kohlenstoff reichere aufbauen. Ein solcher Vorgang (der das Gegenteil zu den früher besprochenen Abbaureaktionen darstellt) pflegt in engerem und eigentlichem Sinn als eine Synthese bezeichnet zu werden, falls die Anzahl der direkt miteinander verknüpften Kohlenstoffatome bei dem synthetischen Vorgang anwächst.

Die Metamorphosen, die man mit einer gegebenen Substanz vornehmen kann, ohne daß dabei der Kohlenstoffgehalt verändert wird, sind unendlich mannigfaltiger Art, und es muß genügen, an dieser Stelle sie durch wenige einfache Beispiele zu erläutern.

Da als Grundsubstanzen der organischen Chemie die Kohlenwasserstoffe zu gelten haben, also die Verbindungen, in denen die an den Kohlenstoffkomplexen zur Geltung kommenden Kohlenstoffaffinitäten lediglich durch Wasserstoffatome abgesättigt sind, so wird man auch bei der Betrachtung der Umformungsmöglichkeit von den Kohlenwasserstoffen ausgehen dürfen.

In einem Kohlenwasserstoff kann man durch direkte Substitution Wasserstoff durch Halogen (Chlor, Brom) ersetzen, das Halogen dann durch Behandlung mit Kali herausnehmen und dafür Hydroxyl einführen. So kann man vom Äthan zum Äthylalkohol gelangen $CH_3CH_3 \rightarrow CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3CH_2OH$. Durch Oxydation geht der Äthylalkohol leicht in Aldehyd und dann in Essigsäure über $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COH \rightarrow CH_3COOH$. All diese Prozesse kann man aber auch umkehren, d. h. die Essigsäure durch Reduktion in Aldehyd und Alkohol verwandeln, den Alkohol durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Chloräthyl, von Chloräthyl gelangt man durch Rückwärtssubstitution von Cl durch H zum Äthan zurück. Die Essigsäure kann man durch Austausch von OH gegen Chlor (bei Wechselwirkung mit Chlorphosphor) in das Chlorid verwandeln, das Chlorid in das Amid, das Amid durch Wasserentziehung (mit Phosphorpentoxyd) in ein sogen. Nitril, das Nitril durch Wasserstoffzufuhr in eine Base: $CH_3COCl \rightarrow CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3C \vdots N \rightarrow CH_3CH_2NH_2$. Zur Hervorbringung von Substitutionsprodukten geben sich besonders leicht die Benzolkohlenwasserstoffe her. Unter dem Einfluß der Salpetersäure entstehen aus ihnen die Nitroverbindungen, bei Einwirkung von Schwefelsäure die Sulfonsäuren: $C_6H_6 + NO_3H = H_2O + C_6H_5NO_2$; $C_6H_6 + SO_4H_2 = H_2O + C_6H_5SO_3H$. Nitrobenzol liefert bei der Reduktion Anilin: $C_6H_5NO_2 + 6\,H = 2\,H_2O + C_6H_5NH_2$, die Sulfonsäure mit schmelzendem Kali das Phenol $C_6H_5SO_3H + KOH = SO_3KH + C_6H_5OH$. Anilin und Phenol lassen sich durch unabsehbare Reihen von Reaktionen weiter abwandeln.

Eine besondere Beachtung verdienen unter den Metamorphosen auch die Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen, die uns z. T. das Verständnis

dafür vermittelt haben, weshalb manche Verbindungen so sehr zur Isomerisation neigen.

Die Verbindungen, die eine mehrfache Kohlenstoffbindung enthalten, sind, wie schon an anderer Stelle erörtert wurde, additionsfähig.

Halogen, Säuren, Wasser werden von ihnen aufgenommen. So kann man vom Äthylen $CH_2 : CH_2$ zum Dichloräthan, zur Äthylschwefelsäure, zum Alkohol gelangen: $CH_2 : CH_2 + Cl_2 = CH_2ClCH_2Cl$; $CH_2 : CH_2 + SO_4H_2 = CH_3CH_2OSO_3H$; $CH_2 : CH_2 + H_2O = CH_3CH_2OH$, umgekehrt gibt Alkohol mit Wasser entziehenden Mitteln wieder Äthylen. Geht man nun vom Propylalkohol $CH_3CH_2CH_2OH$ aus, so kann man aus diesem durch Wasserabspaltung zum Propylen $CH_3CH : CH_2$ kommen und sieht, daß das Propylen durch Wasseraddition in zwei Isomere übergehen kann, in den Isopropylalkohol $\begin{matrix} CH_3CH-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad H \end{matrix}$ und den Normalpropylalkohol $\begin{matrix} CH_3CH-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H \quad OH \end{matrix}$, je nach der Art, wie sich Wasser anlagert. Häufig entstehen bei derartigen Vorgängen nun in der Tat gleichzeitig Isomere, und den Normalpropylalkohol kann man durch Behandlung mit Schwefelsäure zu Isopropylalkohol isomerisieren, wobei als Zwischenphase die Entstehung von Propylen anzunehmen ist. Um beide Isomere gesondert herzustellen, dienen aber besondere synthetische Wege. Den Isopropylalkohol erhält man rein durch Reduktion des Acetons $CH_3CO\,CH_3 + H_2 = CH_3CHOHCH_3$, den Normalpropylalkohol durch die üblichen Umformungen, z. B. aus Normalpropylchlorid und Kali:

$$CH_3CH_2CH_2Cl + KOH = KCl + CH_3CH_2CH_2OH.$$

Schließlich mag noch eine einfache Metamorphose von kettenförmigen (azyklischen) in zyklische Verbindungen und die Umkehr der Reaktion Erwähnung finden. Trimethylenbromid $BrCH_2CH_2CH_2Br$ verwandelt sich bei der Einwirkung von Natrium in Zyklotrimethylen $CH_2\diagdown\!\!\diagup CH_2\diagdown\!\!\diagup CH_2$, dieses durch JH in Propyljodid $CH_3CH_2CH_2J$.

Das Studium derartiger Umwandlungen, für die hier nur die einfachsten und elementarsten Beispiele herausgegriffen werden konnten, seitens einer großen Reihe von Chemikern hat zu dem gegenwärtigen gewaltigen Ausbau der organischen Chemie geführt.

Betrachten wir nun von allgemeinen Gesichtspunkten aus die Methoden, welche zu dem Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren führen, d. h. zu den eigentlichen Synthesen, die man auf Grund der herrschenden Anschauung kurz als Methoden zur Kohlenstoffverknüpfung bezeichnen könnte.

Die meisten zu dem Zweck benutzbaren Methoden beruhen auf dem Prinzip, daß in einem geschlossenen Molekül durch Herausnahme von Bestandteilen Lücken geschaffen werden, also — wie man sich auszudrücken pflegt — ungesättigte Radikale. Da die Verbindungsenergie des Kohlenstoffatoms unbefriedigte Affinitäten im allgemeinen nicht bestehen läßt, so kommt es dann zu einer gegenseitigen Verknüpfung von Kohlenstoffatomen verschiedener

Moleküle, je nach den gegebenen Umständen durch Vermittlung einer oder mehrerer Valenzen.

Praktisch kommen dabei hauptsächlich folgende an einigen Beispielen zu erläuternde Verfahren in Betracht.

1. Aus halogenisierten Verbindungen (die im allgemeinen nach den Substitutionsmethoden leicht zu erhalten sind) wird durch Vermittlung von Metall das Halogen herausgerissen.

Z. B. aus Jodmethyl wird durch Einwirkung von metallischem Natrium Äthan, aus einem Gemisch von Jodbenzol, Jodmethyl und Natrium wird Toluol (Methylbenzol) erzeugt.

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + Na_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} CH_3J \\ C_6H_5J \end{matrix} + Na_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Äthan Toluol

Bei Einwirkung von Cyankalium auf halogenisierte Verbindungen entstehen unter Bildung von Halogenkalium die kohlenstoffreicheren Cyanverbindungen: $CH_3Cl + CNK = KCl + CH_3 - C \equiv N$.

2. Bei Gegenwart von Katalysatoren (namentlich Aluminiumchlorid oder -bromid) wirken Halogenverbindungen z. B. auf Benzolkohlenwasserstoffe (oder deren Derivate) so ein, daß das Halogen des halogenhaltigen Moleküls mit Wasserstoff aus dem halogenfreien austritt und die entstandenen Radikale zusammengehen (Reaktion von Friedel und Crafts).

Benzol + Chlormethyl gibt Toluol $C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5 - CH_3$

Benzol + Chloroform gibt Triphenylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_6 \\ C_6H_6 \\ C_6H_6 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \diagdown \\ Cl - CH \\ Cl \diagup \end{matrix} = 3\,HCl + CH \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ - C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$$

Acetylchlorid + Benzol gibt Acetophenon $C_6H_6 + CH_3COCl = HCl + C_6H_5COCH_3$.

Tetrabromäthylen und Benzol bilden Anthracen

$$C_6H_4H_2 + Br_2HC - CHBr_2 + H_2C_6H_4 = 4\,BrH + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

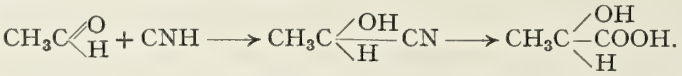
3. Bei der Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Halogensubstitutionsprodukte können sehr reaktionsfähige Verbindungen entstehen, die man nicht nur zu mannigfachen Metamorphosen, sondern auch zu Synthesen benutzen kann (Reaktionen von Saytzeff und Grignard). Jodmethyl und Magnesium gibt Jodmethylmagnesium $CH_3J + Mg = CH_3Mg - J$. Dieses setzt sich mit $CO_2 + H_2O$ unter Bildung von Essigsäure um:

$$\begin{matrix} CH_3MgJ \\ CO_2H\,O\,H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + MgO + JH$$

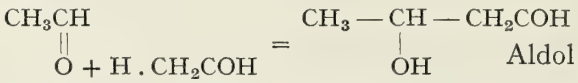
4. Eine sehr wichtige Rolle spielen in bestimmten Fällen die Synthesen durch Oxydation, bei denen der Sauerstoff dadurch ungesättigte Radikale schafft, daß er Wasserstoff aus den Verbindungen herausreißt. Ein einfaches Beispiel bietet die Entstehung des Diphenyls aus Benzol beim Erhitzen mit Bleioxyd: $2\,C_6H_6 + PbO = H_2O + Pb + C_6H_5 . C_6H_5$.

5. Synthesen durch Anlagerung können dadurch zustande kommen, daß ein mit Kohlenstoff verknüpftes mehrwertiges Element (meist Sauerstoff) sich mit einem Teil der Bindungen vom Kohlenstoffatom löst und auf diese Weise ein ungesättigter Komplex entsteht. Zu dieser Reaktion neigen vor allen Dingen Aldehyde und Ketone.

Der Aufbau der Milchsäure aus dem Aldehyd erfolgt z. B. unter Vermittlung der Blausäure auf dem Wege:



Die Aneinanderlagerung von Aldehydmolekülen bezeichnet man gewöhnlich als Aldolkondensation



$$C_6H_5COH + C_6H_5COH = C_6H_5CH(OH)COC_6H_5 \quad \text{Benzoin.}$$

6. Wohl die ausgedehnteste praktische Anwendung wird von einer Art der Synthese gemacht, die man als Kondensation zu bezeichnen pflegt.

Unter Kondensation in engerem Sinne versteht man den Zusammentritt verschiedener Moleküle unter Austritt von Wasser. Dieser letzten Reaktion geht häufig eine Additionssynthese (s. Nr. 5) voraus, ohne daß das Zwischenprodukt sich isolieren läßt, oder als solches eine Bedeutung besitzt. Bei diesen Vorgängen wird der Wasseraustritt durch Gegenwart eines sog. Kondensationsmittels (d. h. wasserbindenden Mittels, wie Chlorzink, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Ätznatron) wesentlich erleichtert und befördert. Als typische Beispiele für solche Kondensationssynthesen können folgende dienen:

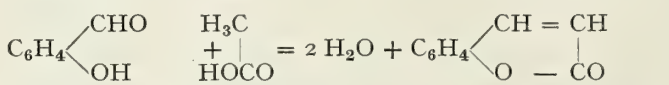
Die von Perkin sen. zuerst ausgeführte Synthese zwischen aromatischen Aldehyden und aliphatischen Aldehyden oder Säuren (durch Vermittlung von Essigsäureanhydrid):

$$C_6H_5COH + CH_3COH = H_2O + C_6H_5CH : CHCOH$$

Benzaldehyd Acetaldehyd Zimtaldehyd

$$C_6H_5CHO + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5CH : CHCO_2H$$

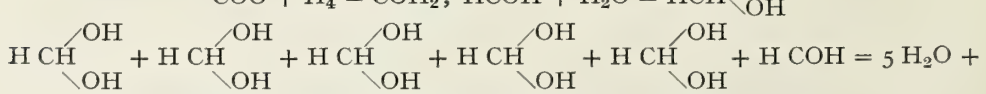
Benzaldehyd Essigsäure Zimtsäure



Salicylaldehyd + Essigsäure Cumarin.

Die Zuckersynthese aus Formaldehyd, bzw. Formaldehydhydrat, die uns ein Bild von der Entstehungsmöglichkeit von Zucker und Stärke aus Kohlensäure in den Pflanzen gibt:

$$COO + H_4 = COH_2;\ HCOH + H_2O = HCH(OH)_2$$



$$CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - COH$$

Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$; $C_6H_{12}O_6 - H_2O = (C_6H_{10}O_5)x$ = Stärke.

7. Mit Hilfe von Verbindungen, die es erlauben, in ihnen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff durch metallisches Natrium zu ersetzen, kann man zahlreiche Synthesen vornehmen; die wichtigsten mit Hilfe des Acetessigesters und des Malonsäureesters. Natriummalonsäureester und Jodmethyl gibt Isobernsteinsäureester.

$$CHNa\begin{cases}CO_2R\\CO_2R\end{cases} + JCH_3 = JNa + CH_3CH\begin{cases}CO_2R\\CO_2R\end{cases}.$$

Der Acetessigester kann in den beiden tautomeren Formen reagieren (s. S. 234): a) $CH_3COCH_2CO_2R$ und b) $CH_3C(OH) : CHCO_2R$ und läßt sich auch für die mannigfaltigsten Kondensations- und Spaltungsreaktionen benutzen. Die Natriumverbindung reagiert wie $CH_3CO\ CHNa\ .\ CO_2R$ und erlaubt in ähnlicher Weise Homologe aufzubauen, wie es der Natriummalonsäureester tut.

$$CH_3COCHNa\ .\ CO_2R + JCH_3 = JNa + CH_3CO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\ .\ CO_2R.$$

8. Hohe Temperatur kann in mehrfacher Weise die Ursache für synthetische Vorgänge werden: a) kann partielle Dissoziation erfolgen, und die entstandenen ungesättigten Bestandteile können daraufhin neue Kombinationen eingehen, z. B. Benzol C_6H_6 gibt bei hoher Temperatur Diphenyl $C_{12}H_{10}$: $2\ C_6H_6 = 2\ H + C_6H_5 - C_6H_5$. Methan gibt Äthylen und Acetylen: $2\ CH_4 = 2\ H + CH_2 : CH_2 = H_2 + CH \vdots CH$; b) Substanzen mit mehrfacher Kohlenstoffbindung können zur Polymerisation kommen, indem die sich bei höherer Temperatur lösenden Affinitäten sich in anderer Weise ausgleichen. Acetylen polymerisiert sich bei hoher Temperatur zu Benzol

$$3\ C_2H_2\ (\text{Acetylen}) = C_6H_6\ \text{Benzol}.$$

Da nun Acetylen sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie aus Calciumcarbid erhalten läßt, (das seinerseits aus Kohlenstoff und gebranntem Kalk gewinnbar ist), $CaC_2 + OH_2 = CaO + C_2H_2$, so hat man eine Synthese von Benzol aus den Elementen in der Hand.

9. Auf elektrolytischem Wege kann man zahlreiche Synthesen hervorbringen, sofern bei der Elektrolyse vorübergehend ungesättigte Radikale entstehen. Grundlegende Beispiele liefert die Zerlegung der Salze der Fettsäuren unter Bildung von Kohlenwasserstoffen: $2\ C_2H_5CO_2Na = 2\ Na + 2\ CO_2 + C_2H_5 - C_2H_5$.

10. Synthesen unter dem Einfluß von Licht, das bei der synthetischen Arbeit der lebenden Pflanzen eine so große Rolle spielt, sind bisher erst in geringem Umfang verwirklicht worden. Daß auch dieser Weg für die organische Chemie gangbar ist, lehren immerhin Versuche von Ciamician und Anderen.

Die geschickte Benutzung der synthetischen Methoden und der Metamorphosen hat der organischen Chemie zu ihren großen in die Augen fallenden Erfolgen verholfen. Aber diese Erfolge sind nur dadurch möglich gewesen,

daß man sich mit dem Ariadnefaden der Theorie in dem Gewirr der Erscheinungen zurechtzufinden gelernt hatte. Andererseits hat das synthetische Experiment immer wieder den Prüfstein abgegeben für die Zulässigkeit der Theorie; denn wie schon früher bemerkt wurde, konnte nur das Experiment darüber entscheiden, ob die von der Theorie vorhergesehenen Isomeriefälle tatsächlich existieren, und zwar weder in größerer noch in geringerer Zahl, als die Theorie es verlangt.

Nachdem die nötigen theoretischen Grundlagen gesichert und die Methodik des Aufbaues und der Umformungen der Kohlenstoffverbindungen einmal auf die jetzige Höhe gebracht worden sind, ist man in der Lage, auch sehr komplizierte organische Substanzen künstlich aufzubauen, sobald durch die früher geschilderte analytische Arbeit über den Bau der herzustellenden Verbindung ein Zweifel nicht mehr obwalten kann.

Die Tatsachen der künstlichen Herstellung von Traubenzucker, von Coniin, von Alizarin, von Indigo, von Vanillin, von Campher, von Kautschuk usw. sprechen dafür, wie weit die organische Chemie sogar bereits mit der lebenden Zelle in der Herstellung von solchen Stoffen konkurrieren kann, von denen man früher glaubte, daß sie einer künstlichen Herstellung überhaupt für immer unzugänglich bleiben würden. Es ist eine ansehnliche Summe von Arbeit, die bewältigt worden ist von der Synthese des Harnstoffs durch Wöhler an (im Jahre 1828) bis zur Herstellung der den Eiweißkörpern schon verwandten Polypeptide durch E. Fischer. Man kennt jetzt ungefähr 150 000 organische Verbindungen und ihre Zahl wächst jährlich um einige Tausende weiter an. Das Werkzeug aber, das diese gewaltige Arbeitsleistung ermöglicht hat, stammt aus den wissenschaftlichen Laboratorien. Wollen wir nun die praktischen Konsequenzen des Aufschwungs der organischen Chemie kennen lernen, so müssen wir den Einfluß näher in das Auge fassen, den sie auf die Entwicklung anderer Wissenschaften und auf die Entfaltung der Industrie ausgeübt hat.

Einfluß der organischen Chemie auf Entwicklung der Tier- und Pflanzenphysiologie.

Aus den Fortschritten der organischen Chemie hat naturgemäß die Wissenschaft besonderen Vorteil gezogen, die sich mit den Vorgängen im lebenden Organismus zu befassen hat: die Tier- und die Pflanzenphysiologie. Das wird an einer anderen Stelle dieses Werkes eine eingehende Beleuchtung finden. Hier kann nur kurz darauf hingewiesen werden, wie seit den Tagen, in denen in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts Liebig seine bahnbrechenden Werke über die Anwendung der organischen Chemie auf Physiologie, Pathologie und Landwirtschaft veröffentlichte und darin zuerst zeigte, wie großen Nutzen die damals noch ganz jugendliche organische Chemie diesen Disziplinen zu bringen vermöchte, die Bedeutung der organischen Chemie für sie stetig angewachsen ist. Es ist nicht nur analytisch die Zusammensetzung unserer Hauptnahrungsmittel, der Fette, Kohlehydrate und Eiweißstoffe genau festgestellt, sowie ihre Differenzierung in zahlreiche Untergruppen gelungen, so daß wir feste und flüssige Fette, Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker, Stärke und Glycogen, Albumine, Globuline, Fibrine, Peptone, Casein und

Glutin und viele andere genau zu unterscheiden gelernt haben. Unsere Kenntnisse vom Vorkommen bestimmter organischer Verbindungen im Tier- und Pflanzenkörper haben auch große Fortschritte gemacht, und namentlich hat man begonnen zu verstehen, durch welche Prozesse sich viele der im Organismus auftretenden Stoffe in Lebewesen bilden können und welche Bedeutung ihnen zukommt. Der berühmten Synthese des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat durch Wöhler ist die für das Verständnis seiner Bildung im Tierkörper viel wichtigere Synthese aus Kohlensäure und Ammoniak bei Gegenwart bestimmter Enzyme gefolgt, deren Bedeutung für die im Tier- und Pflanzenkörper sich abspielende Synthese komplizierter Verbindungen aus einfachen überhaupt immer klarer hervortritt. Ausgedehnte Studien liegen vor über das Schicksal, das Nahrungsmittel, Heilmittel, Gifte und überhaupt die mannigfaltigsten chemischen Stoffe im Tierkörper erfahren, und man ist z. B. zu bestimmten Vorstellungen darüber gelangt, wie komplizierte Verbindungen, die wir mit der Nahrung zu uns nehmen, bei den Verdauungsvorgängen zerfallen, damit der Organismus aus den Bruchteilen neue Moleküle aufbauen kann, die er sich assimiliert.

Von großer Bedeutung waren u. a. die Untersuchungen über die stickstoffhaltigen Zerfallsprodukte, die bei der Eiweißzersetzung während der Verdauung und bei der Fäulnis entstehen. Die Entdeckung des Auftretens der sog. Ptomaine (Leichengifte) bei letzterem Prozeß, die man als wohl charakterisierte organische Stoffe erkannte, wie Putrescin (Tetramethylendiamin), Cadaverin (Pentamethylendiamin), Cholin und das ungemein giftige Neurin, hat dazu geführt, bestimmte giftige Eigenschaften zu erklären, die faulender stickstoffreicher, organischer Materie eigen sind. Ebenso ist es deutlich geworden, daß oft stark giftige organische Verbindungen als Stoffwechselprodukte parasitisch in den Tierkörper eingewanderter Bakterien oder Pilze auftreten und daß solche Gifte es sind, die bei Infektionskrankheiten den Organismus zu schädigen oder gar zu töten vermögen. Bei diesen Untersuchungen der Eiweißzersetzungsprodukte hat man z. B. das Skatol als die stark riechende Substanz kennen und ihre Konstitution zu bestimmen gelernt, die bei der Eiweißverdauung auftritt und den Faeces den üblen Geruch verleiht. In den Pflanzen tritt als solch stinkendes Zerfallsprodukt pflanzlichen Eiweißes nicht selten das dem Skatol nah verwandte Indol auf. Als ein Beispiel, das den Fortschritt unserer Kenntnis von dem Chemismus pathologischer Prozesse illustriert, mag noch auf die Ermittlung der Stoffwechselprodukte hingewiesen werden, die bei Diabetes mellitus in großer Menge auftreten und den Organismus schädigen können: Oxybuttersäure, Acetessigsäure.

So erfuhren mit dem Fortschreiten der organischen Chemie die normalen und pathologischen Prozesse, die sich im Organismus abspielen, mehr und mehr Aufklärung, und bereits hat man begonnen einen Einblick in die chemische Zusammensetzung des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs zu tun und selbst in die des Trägers der Lebensprozesse, des Zellkerns, dessen chemische Bestandteile herausgearbeitet und zum Teil ihrer chemischen Struktur nach bekannt geworden sind (Kossel).

Gärungsvorgänge.

An dieser Stelle scheint es geeignet, besonders noch hervorzuheben, was die organische Chemie für die Erklärung der Gärungsvorgänge in letzter Zeit geleistet hat. Die von Buchner experimentell festgestellte Tatsache, daß von Hefezellen befreiter Hefepreßsaft eine Zuckerlösung ebenso zur Gärung bringen kann, wie die Aussaat lebender Hefezellen es tut, hat der Ansicht definitiv zum Siege verholfen, welche in den Gärungserscheinungen katalytische chemische Vorgänge erblickt, die durch Enzyme hervorgerufen werden. Diese Stoffe sind als leblose chemische Gebilde zu betrachten, die man vielleicht der Klasse der Eiweißkörper zuzurechnen hat und die, wie andere organische Verbindungen, im Körper der Organismen entstehen. Solche Enzyme können zur Sauerstoffübertragung dienen (Oxydasen) oder sie können zu Synthesen oder zu Zerfallserscheinungen Veranlassung geben. Die „Zymase" der Hefe spaltet den Zucker in Kohlensäure und Alkohol. Die Beobachtungen über die enzymatischen Wirkungen haben neues Licht in bis dahin ganz dunkle chemische Vorgänge gebracht, die sich im Organismus abspielen, aber auch eine Fülle neuer Probleme hervorgerufen, die ihrer Lösung seitens der organischen Chemie harren. Es wird sich namentlich darum handeln, die chemische Natur der Enzyme näher zu ergründen.

Sehr interessant ist die schon seit längerer Zeit ermittelte Tatsache, daß dieselbe chemische Verbindung durch verschiedene Gärungserreger in ganz verschiedener Weise verändert werden kann. Glycerin wird durch den im Heu enthaltenen Bacillus subtilis zu Äthylalkohol vergoren, aber durch eine Reinkultur von Bacillus butylicus, der gleichfalls im Heu vorkommt, in Normal-Butylalkohol verwandelt. Der letzte Prozeß ist besonders dadurch bemerkenswert, daß hier bei der Vergärung eine Synthese sich vollzieht, denn Glycerin $C_3H_8O_3$ ist an Kohlenstoff ärmer als Butylalkohol $C_4H_{10}O$. Wenn man aber früher meinte, daß auch die Entstehung der Fuselöle (Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, C_3H_8O, $C_4H_{10}O$, $C_5H_{12}O$) neben Äthylalkohol bei der Vergärung des Zuckers darauf zurückgeführt werden müsse, daß in der Rohhefe ein Gemisch von Gärungserregern enthalten sei, so ist das neuerdings durch Felix Ehrlich widerlegt, der gezeigt hat, daß jene Alkohole nicht aus dem Zucker, sondern durch Hydrolyse aus Amidosäuren entstehen, welche als Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe der Gärungserreger während der Gärung auftreten.

Arzneimittellehre und praktische Medizin.

Ähnlich wie die Physiologie hat die Arzneimittellehre und mit ihr die praktische Medizin den Fortschritten der organischen Chemie einen gewaltigen Aufschwung zu verdanken.

Zunächst lernte man aus Drogen, wie z. B. aus der Chinarinde, dem Opium und anderen, die zu den unentbehrlichsten und wertvollsten Heilmitteln gezählt werden, die eigentlich wirksamen Bestandteile mit Hilfe neu gewonnener Methoden rein zu isolieren. Statt Chinarinde verwandte man nun Chinin, statt Opium das Morphium und Codein, statt Wurmsamen das Santonin usf. und erreichte so den Vorteil, daß eine viel genauere Dosierung und reinere Wirkung der Mittel zu erzielen war. Nachdem man dann begonnen

hatte, die auf synthetischem Wege neu gewonnenen organischen Präparate auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen, stieg mit der Entwicklung der organischen Chemie die Zahl der für medizinische Zwecke in Betracht kommenden Stoffe rapide an. Von epochemachender Bedeutung für die Medizin wurden in erster Linie die Anästhetika, vor allem das Chloroform (1831 von Liebig entdeckt, 1847 in die Praxis eingeführt) und der Äther, später die lokal anästhesierenden Mittel, das Cocain und die auf rein synthetischem Wege gewinnbaren, ähnlich wirkenden Verbindungen: das Eucain (Merling), Stovain (Fourneau), Novocain (Einhorn) u. a. Den anästhesierenden Mitteln schlossen sich die Schlafmittel an. Dem natürlichen Morphium traten Chloralhydrat, Sulfonal, Urethan, Amylenhydrat, Veronal u. a. zur Seite. Nicht minder bedeutsam wurde die Zahl der sog. Antipyretika, der Fieber herabsetzenden Mittel, mit Hilfe der organischen Chemie erweitert. Während man früher nur das Chinin dafür zur Verfügung hatte, kennt man jetzt eine große Reihe die Temperatur des Körpers herabsetzende Medikamente. Antipyrin, Aspirin, Antifebrin sind bekannte Beispiele aus dieser Gruppe. Von noch größerem Umfang und entsprechender Bedeutung ist die der organischen Chemie entlehnte Reihe der Antiseptika. Jodoform, Formalin, Benzoesäure, Salicylsäure, Carbolsäure, Kresol (Lysol), Resorcin, Thymol, Guajakol, Menthol gehören dieser Reihe an.

Es würde der Einfluß, den die organische Chemie auf die Fortschritte der Chemotherapie gewonnen hat, aber ganz unvollständig eingeschätzt werden, wenn man nur die Summe neu dargestellter Verbindungen in Betracht zöge, für die eine praktische Verwendbarkeit für die Zwecke der Medizin rein empirisch ermittelt ist. Die organische Chemie hat vielmehr auch zielbewußt die hochentwickelte Methodik der Metamorphosen und die der Synthese, von der weiter oben die Rede war, in den Dienst der Heilkunde gestellt, nachdem ein klares Bild von der Konstitution der Verbindungen gewonnen war, die sich durch bestimmte physiologische Wirkung auszeichneten. So ist man z. B. zu einer Synthese des Thein (Coffein), des wirksamen Prinzips von Tee und Kaffee, gelangt und zu der des Adrenalin (Suprarenin), das zuerst aus der Nebenniere isoliert wurde und eine Beeinflussung des Blutdrucks erlaubt. Man begann ferner Versuche, um durch Abwandlung einzelner Gruppen in physiologisch wirksamen Verbindungen die Art der spezifischen Wirkung zu verstärken, abzuschwächen oder zu modifizieren. Man versuchte ferner auf rein synthetischem Wege Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter, aber doch anderem molekularen Aufbau herzustellen, wie man ihn für gewisse Heilmittel festgestellt hatte. Als einige typische Beispiele für diese Arbeitsweise können etwa die folgenden herangezogen werden. Die Salicylsäure $C_6H_4\langle^{OH}_{CO_2H}$ vereinigt in sich die Natur des Phenols C_6H_5OH und der Benzoesäure $C_6H_5CO_2H$, die beide Antiseptika vorstellen. Die Salicylsäure ist weniger giftig als Phenol, zeigt aber manche unerwünschte physiologische Wirkung. Man wandelte nun die Salicylsäure durch Esterbildung ab und kam so zum

Salol $C_6H_4\langle^{OH}_{COOC_6H_5}$ und zum Aspirin $C_6H_4\langle^{OCOCH_3}_{COOH}$, zwei viel angewandten Heilmitteln.

Ferner: Vom Atropin, der bekannten, starke Mydriasis erzeugenden Substanz wurde ermittelt, daß sie aus Tropin und Atropasäure (einer Oxysäure) unter Wasseraustritt entsteht. Nun brachte man Tropin in entsprechender Weise mit anderen Oxysäuren in Reaktion (z. B. mit Mandelsäure) und erhielt so Substanzen von analogem Bau wie Atropin, die auch Mydriasis hervorzurufen imstande waren, die aber im Grad und in der Dauer der Wirkung vom Atropin abweichen, was für bestimmte Anwendungen der Mittel von Vorteil ist.

Ähnlich wurden, nachdem die Konstitution des Cocains ermittelt war, eine Reihe dem Cocain ähnlich gebauter Verbindungen dargestellt, deren lokalanästhesierende Wirkung von der des Cocains etwas abwich, und man gelangte gelegentlich derartiger Versuche zu der Erkenntnis, daß die Wirkung des Cocains an seine Esternatur geknüpft und ferner darauf zurückzuführen ist, daß man es in der Verbindung gleichzeitig mit einer Base zu tun hat, deren Salze löslich sind. Nun suchte man künstlich Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter aufzubauen, aber von einer dem Cocain im übrigen unähnlichen Konstitution. Derartigen Überlegungen verdanken die erstgenannten, sehr brauchbaren Lokalanästhetika Eucain, Stovain, Novocain ihre Entstehung.

Die neueste Bereicherung haben die der organischen Chemie entnommenen Heilmittel durch die systematischen Versuche von Paul Ehrlich erfahren. Nachdem festgestellt war, daß die Erreger der Infektionskrankheiten in kleinsten Lebewesen (Kokken, Bazillen, Spirillen) zu suchen sind, welche sich als Parasiten im Blut ansiedeln, war der Gedanke naheliegend, diese Krankheiten durch Stoffe zu bekämpfen, die geeignet sind, die Parasiten im Körper abzutöten. Man hatte dabei aber mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß solche „parasitotrope" Stoffe auch den Organismus eventuell bedeutend schädigen und zu „organotropen" werden können, wodurch dann ihre Anwendung als Heilmittel ausgeschlossen ist. Ehrlich sah nun die Aufgabe der Chemotherapie darin, Mittel von solcher Beschaffenheit herauszufinden, daß sie die Parasiten maximal und die Körperorgane minimal schädigen. Die Anwendung unorganischer Gifte bot dabei nach allen vorliegenden Erfahrungen wenig Aussicht auf Erfolg, wohl aber die der organischen, die durch Variation in dem erst schon erörterten Sinn vielfacher Abwandlung zugänglich sind.

Die Möglichkeit, das erstrebte Ziel zu erreichen, war durch die Beobachtung gegeben, daß das Chinin die Malariaerreger zu vernichten oder wenigstens lahmzulegen vermag. Ehrlich gelangte nun zu bemerkenswerten Resultaten, u. a. bei Anwendung gewisser Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün) und der Azofarbstoffgruppe (Trypanrot) für Bekämpfung der Trypanosomen (Schlafkrankheit) und dann bei der Anwendung organischer Arsenverbindungen (Atoxyl, Arsenophenylglycin; Salvarsan, Biarseno-o-Amidophenol) zur Bekämpfung des Typhus recurrens und der Lues.

Zur Herausfindung dieser als Heilmittel brauchbaren Substanzen aus der großen Menge der chemisch analogen hat die Möglichkeit verholfen, das Abwandlungsprinzip anzuwenden, das die ausgebildeten Methodik der organischen Chemie uns an die Hand gibt. Eine systematische Verfolgung des angebahnten Weges läßt erhoffen, daß die organische Chemie in Zukunft in noch höherem Maße in den Dienst der leidenden Menschheit treten wird, als es bisher schon geschehen ist.

Organische Chemie und chemische Großindustrie.

Ganz gewaltig sind die Umwälzungen, die sich als eine Folge der Entwicklung der organischen Chemie in der chemischen Großindustrie vollzogen haben. Sie werden an einer anderen Stelle dieses Werks besonders behandelt werden und können hier nur in ganz allgemeinen Zügen Erwähnung finden.

Zucker.

Von einschneidender Bedeutung wurde zuerst — und speziell für Deutschland — das Erstehen der Rübenzuckerindustrie, die sich auf dem von Marggraf geführten Nachweis aufbaute, daß in der Runkelrübe Rohrzucker enthalten sei. Das Verdienst diese Entdeckung im Großen verwertet zu haben, muß zwar mehr der Technik als der organischen Chemie zugeschrieben werden, aber diese hat doch auch wesentlich mitgeholfen, die Verarbeitung des Rübensaftes auf Zucker zu einem mit Nutzen ausführbaren Großbetrieb zu gestalten, indem sie nicht nur für die Abscheidung des Zuckers die Wege wies, sondern auch für Verwertung der Nebenprodukte, der Melasse (zur Darstellung von Spiritus, Cyankalium, Pottasche u. a.), der Betain-haltigen Laugen (zur Gewinnung z. B. von Chlormethyl) usw.

Beleuchtungswesen.

Schon im Beginn des 19. Jahrhunderts setzten die Fortschritte im Beleuchtungswesen ein, die in eine wichtige Wechselwirkung mit denen der organischen Chemie traten. Die Darstellung von Leuchtgas durch trockene Destillation der Kohle, die 1812 zuerst in London für die Straßenbeleuchtung in Anwendung kam, lenkte die Aufmerksamkeit auf die Bestandteile des Teers. 1825 hatte Faraday das Benzol als einen Bestandteil des Leuchtgases entdeckt, 1845 bewies A. W. Hofmann das reichliche Vorhandensein jenes wichtigen Kohlenwasserstoffs im Teer, und nun folgte die Entdeckung der Homologen des Benzols (Toluol, Xylol usw.), der Phenole, des Naphtalins, Anthracens, Phenanthrens in den Steinkohlendestillaten, und es entwickelte sich die große auf der Verarbeitung der Steinkohlendestillationsprodukte basierende Industrie mit allen ihren noch zu besprechenden Verzweigungen.

Die Industrie des Beleuchtungswesens steht aber noch nach anderen Richtungen hin in Zusammenhang mit der organischen Chemie. Die bei der Braunkohlendestillation entstehenden flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe (Naphta, Benzin, Solaröl, Paraffin) erwiesen sich zum großen Teil als identisch mit den natürlich im Rohsteinöl enthaltenen (Petroläther, Ligroin, Brenn-Petroleum, Ozokerit), die als wertvolles Beleuchtungsmaterial, als Lösungs- und Extraktionsmittel usw. verwendet wurden, während die salbenförmigen Gemische von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen als Vaselin in den Handel kamen, das wegen seiner großen Unveränderlichkeit an Stelle von Fett u. a. bei Her-

stellung medizinischer Präparate große Beliebtheit gewann. Andere hochsiedende Bestandteile fanden eine höchst vorteilhafte und bei der riesigen Entwicklung des Maschinenwesens enorm ausgebreitete und wichtige Anwendung als Maschinenschmieröl. Es erübrigt auseinanderzusetzen, daß bei der Ermittlung der Natur und der Verwendungsmöglichkeit all der als Destillationsprodukte der Kohle und der Naturöle auftretenden Kohlenstoffverbindungen die organische Chemie eine maßgebende Rolle spielte.

Fette. Sehr erheblich hat sich die Industrie der Fette entwickelt, nachdem Chevreul deren Natur als Ester des Glycerins mit Fettsäure erkannt hatte. Die Verwendung von Palmitinsäuren und Stearinsäure als Kerzenmaterial spielt aber eine geringere Rolle als die Herausarbeitung des Glycerins, das nun auch das Ausgangsmaterial für eine Großindustrie wird. Die Untersuchung des tierischen Fetts der Schafwolle führte zur Entdeckung des industriell verwertbaren Lanolins.

Durch die Untersuchung und Ausnutzung des ursprünglich für wertlos gehaltenen Steinkohlenteers hat die organische Chemie verstanden, Riesenwerte

Teerfarbstoffe. zu schaffen; denn allein der Wert der Teerfarbstoffe, die man daraus heute darstellt, beläuft sich in Deutschland jetzt auf jährlich etwa 300 Millionen Mark. Die unabsehbare Reihe dieser alle Nuancen umfassenden organischen Farbstoffe, die im Laufe des letzten halben Jahrhunderts von seiten der Chemiker dargestellt sind, läßt sich in verschiedene große Gruppen gliedern. Die zuerst bekannt und wegen ihrer bis dahin unerhörten Farbenpracht schnell berühmt gewordenen sog. „Anilinfarbstoffe“ werden, nachdem ihre Konstitution völlig aufgeklärt ist, als Triphenylmethanfarbstoffe bezeichnet, da sie sich alle von dem Grundkohlenwasserstoff $CH(C_6H_5)_3$ d. i. Triphenylmethan herleiten lassen. Zu diesen gehört das Fuchsin, das Methylviolett, das Malachitgrün, das Alkaliblau, das Fluorescein, das Eosin.

Eine zweite Gruppe von fast unbegrenztem Umfang wird durch die Azofarbstoffe repräsentiert. Ihre Muttersubstanz ist das von Peter Grieß entdeckte Diazobenzol. Dieses und analoge Verbindungen entstehen bei der Wechselwirkung von salpetriger Säure auf die Salze von Basen der Benzolreihe (Anilin und Homologe) und zeichnen sich durch ihre Verbindungsfähigkeit („Kuppelungs“fähigkeit) mit anderen Substanzen, namentlich Phenolen und Basen aus, wobei die Azofarbstoffe entstehen. Ursprünglich konnte man nur gelbe, orange und rote Farbstoffe dieser Gruppe hervorbringen, dann hat man gelernt, auch blaue und blauschwarze Azoverbindungen zu gewinnen. Besondere Dienste leisteten die Azofarbstoffe der Textilindustrie, als man eine Gruppe entdeckte (als ersten Repräsentanten das Kongorot), deren Zugehörige sich durch die Eigenschaft auszeichnen, Baumwolle direkt anzufärben. Man bezeichnet sie daher auch als „substantive Baumwollenfarbstoffe“.

Einen besonderen Triumph feierte die organische Chemie mit der künstlichen Herstellung des Alizarins und des Indigos. Die Herstellung des künstlichen Alizarins aus dem Anthracen des Steinkohlenteers zeigte zum ersten Mal recht deutlich, wie die synthetische Chemie einen wertvollen Farbstoff ökono-

mischer und reiner durch Fabrikarbeit zur Verfügung stellen kann, als man ihn dem natürlichen Laboratorium der Pflanze zu entnehmen vermag, und wie sie damit allgemein kulturelle Aufgaben erfüllen kann. Denn der Krappbau, der zwecks Gewinnung des Alizarins früher große Gebiete Kulturlands, namentlich in Südfrankreich, in Anspruch nahm, konnte allmählich aufhören, und der Boden wurde für andere Kulturen frei. Derselbe Prozeß beginnt sich jetzt mit dem Indigo abzuspielen. In dem Maße wie die Darstellung des künstlichen Indigo sich in den letzten Jahren vervollkommnet und verbilligt hat, gehen die Indigokulturen in Indien zurück, und die Werte, die früher für Indigokauf ins Ausland flossen, bleiben im Lande, das nunmehr für Indigo sogar exportfähig wird.

Verbindungen vom Typus der Beizenfarbstoffe, wie das Alizarin, und der Küpenfarbstoffe, wie der Indigo sie repräsentieren, sind in neuerer Zeit nun in großer Zahl und in technisch sehr brauchbaren Varianten dargestellt worden, so daß gerade auf diesem Gebiete die synthetische Chemie sich der Natur an Produktionskraft weit überlegen gezeigt hat — und das nicht auf Kosten der Schönheit und Echtheit. Denn wenn in der ersten Zeit der Produktion die Teerfarbstoffe namentlich in bezug auf Echtheit noch zu wünschen übrig ließen, so ist das nunmehr überwunden, und namentlich die modernen Küpenfarbstoffe sind in dieser Beziehung den besten Naturfarbstoffen mindestens gleichwertig, übertreffen sie aber an Zahl und Mannigfaltigkeit der Nuance bei weitem.

Die Farbenindustrie benutzt als Rohstoffe die im Steinkohlenteer enthaltenen organischen Verbindungen. Diese müssen aber erst in einem genügenden Grade von Reinheit herausgearbeitet und vorbereitenden Umwandlungen unterworfen werden, ehe sie in andere technische Prozesse hineingezogen werden können. So entstand eine Industrie, die man als Industrie der Zwischenprodukte des Teers bezeichnen kann. Aus diesem werden die Kohlenwasserstoffe, Phenole usw. in den Teerdestillationsfabriken herausgearbeitet und dann den geeigneten Metamorphosen unterworfen. Aus dem Benzol wird Nitrobenzol, aus diesem Anilin, aus diesem Dimethylanilin dargestellt; die aus dem Benzol bei Einwirkung von Schwefelsäure gewinnbare Disulfonsäure wird mit Kali zu Resorcin verschmolzen; aus dem Naphtalin macht man Phtalsäure, die für den Eosin- und den Indigoprozeß benötigt wird; aus dem nächsthöheren Homologen des Benzols, dem Toluol, kann man Benzoesäure und Bittermandelöl herstellen, aus dem Phenol Salicylsäure usw.

Zwischenprodukte.

Die großen Fortschritte der Chemotherapie, von denen erst die Rede war, haben selbstverständlich anregend gewirkt auf die Entwicklung der Technik pharmaceutischer und ähnlicher Präparate, für die ein von Jahr zu Jahr wachsender Bedarf vorhanden ist. Es sind einerseits Fabriken entstanden, die auf rationelle Weise Naturprodukte (Drogen) verarbeiten, um aus ihnen die wirksamen Bestandteile rein zu isolieren, z. B. die Alkaloide (Chinin aus Chinarinde, Morphium aus Opium, Thein aus Tee usf.), andererseits hat die technische Herstellung zahlreicher, hauptsächlich zu Heil- und hygienischen

Pharmaceutische Präparate.

Zwecken dienender organischer Präparate in größerem Maßstab eingesetzt. Darunter befinden sich Massenartikel, für deren Gewinnung zweckmäßige Methoden herausgearbeitet sind, wie Äther, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat, Sulfonal, Benzoesäure, Salicylsäure, Antipyrin, Aspirin, sowie eine große Anzahl der „neueren Heilmittel". Diese werden auf Grund ähnlicher, wie der vorher am Beispiel des Atropins besprochenen Überlegungen synthetisch dargestellt, verschwinden aber z. T. nach einiger Zeit wieder, ohne großen Absatz zu finden, während nur ein Bruchteil dauernd sich zu behaupten vermag, aus deren Zahl eine ganze Reihe weiter oben schon namhaft gemacht ist. Zu diesen Präparaten sind auch diejenigen zu rechnen, die man mit Hilfe der verfeinerten Methoden der organischen Chemie dem Organismus zu entziehen und als Heilmittel zu verwerten gelernt hat, wie das Thyrojodin der Schilddrüse, das Adrenalin der Nebenniere u. a. Ferner sind hier aufzuzählen die Präparate, die zur Unterstützung der Ernährung, der Verdauung und des Stoffwechsels zu dienen bestimmt sind, wie Sanatogen, Somatose, Pepsin usw., und schließlich die, welche bei bestimmten Krankheitserscheinungen (wie z. B. Diabetes) als Ersatz für Nahrungs- oder Genußmittel dienen können, wie Aleuronat (Pflanzeneiweiß) an Stelle von Stärke, Saccharin an Stelle von Zucker.

Gärungsgewerbe. Nicht ohne Einfluß ist die organische Chemie auch auf die Entwicklung der Gärungsgewerbe geblieben, die ihren neuesten Aufschwung allerdings insofern mehr der Biologie als der Chemie verdankt, als ihr Hauptfortschritt auf dem Gebiet der Reinkulturen von Bazillen, Heferassen usw. liegt, welche Gärung auszulösen vermögen. Aber für die richtige Identifizierung und Isolierung der Gärungsprodukte sind die Methoden doch wieder der organischen Chemie entliehen.

Sprengstoffe. Halten wir weiter Umschau, wo sonst noch die organische Chemie bedeutsam in die Gestaltung einer Großindustrie eingegriffen hat, so treffen wir auf ein Arbeitsfeld, dessen Produkte in ebenso hervorragendem Maße der friedlichen Verkehrsentwicklung und damit der Schaffung von Werten wie der Zerstörung, der Vernichtung von Werten dienen: auf die Herstellung und Verwendung der Sprengstoffe. Ohne sie würde die Anlage moderner Verkehrsstraßen, die Beschaffung von Baumaterial, die Förderung von Kohle und Erzen in einer den heutigen Bedürfnissen entsprechenden Weise nicht mehr denkbar sein, ohne sie aber auch der Verteidigungszustand eines Landes nicht mehr gesichert scheinen. Die Behandlung des Glycerins, der Cellulose, des Phenols mit Salpetersäure führte zur Entdeckung des Nitroglycerins, der Schießbaumwolle (Nitrocellulose), der Pikrinsäure (Trinitrophenol), die weiter für Bereitung des Dynamits, der Sprenggelatine, des rauchlosen Pulvers und zahlreicher Explosivkörper Verwendung finden. Dabei ist auch der Initialzündungen zu gedenken und namentlich des Knallquecksilbers, das Liebig zum Gegenstand seiner ersten chemischen Untersuchung machte und über dessen Natur und Bildungsweise man seitdem vollkommen zur Klarheit gekommen ist.

Die Schießbaumwolle findet außer zur Bereitung von Sprengstoffen in ihrer alkohol-ätherischen Lösung als Collodium Verwendung und mit Campher kombiniert zur Herstellung des Celluloids, unter dessen mannigfaltigen Verwendungen die für die Herstellung photographischer Films besonders wichtig geworden ist.

Cellulose.

Die Industrie der Cellulose, die an der Gewinnung von Schießbaumwolle und Celluloid beteiligt ist, hat auch nach anderen Richtungen wichtige Erweiterungen erfahren. Die rationelle chemische Behandlung des Holzstoffes hat die gewaltige Entwicklung der Papierfabrikation gefördert, und geeignete Umformungen der Cellulose haben neuerdings zur Herstellung von Kunstseide geführt, deren Fabrikation, obgleich noch in den Anfängen, schon große Erfolge zu verzeichenen hat. Dazu kommt die rationelle Verarbeitung der Holzdestillationsprodukte auf Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Kreosot usw.

Photographie.

Zur Entwicklung der Photographie hat die organische Chemie nicht nur durch die erwähnte Schaffung der Films beigetragen, sondern auch durch die Herstellung stark reduzierend wirkender Stoffe, die aus der Klasse der mehrwertigen Phenole und der Amidophenole stammen. Pyrogallussäure, Hydrochinon, p-Amidophenolchlorhydrat gehören zu den geschätztesten „Entwicklern". Auch der Herstellung der Collodiumplatten, der Gelatineplatten, der Albuminpapiere muß gedacht werden, ebenso des Umstands, daß die orthochromatische Photographie nicht möglich geworden wäre ohne die Erfindung der lichtempfindlichen organischen Farbstoffe.

Ätherische Öle und Riechstoffe.

Als eine Industrie, deren Erblühen in den letzten Jahrzehnten ganz ausschließlich auf den Errungenschaften der organischen Chemie beruht, ist die Industrie der ätherischen Öle und der Riechstoffe namhaft zu machen. Die flüchtigen, durch starken Geruch ausgezeichneten Pflanzenstoffe wurden ursprünglich durch trockene Destillation oder durch Destillation mit Wasserdampf aus den Pflanzen gewonnen und als „ätherische Öle" in den Handel gebracht. Über ihre Zusammensetzung und ihre Natur konnte man sich natürlich überhaupt kein Bild machen, ehe die Methoden der Analyse organischer Substanzen genügend ausgebildet waren. Aber selbst bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts blieben die Kenntnisse hinsichtlich jener Körperklasse äußerst lückenhaft. Den ersten großen Fortschritt bedeutete die Untersuchung von Liebig und Wöhler (1832) über das ätherische Öl der bitteren Mandeln, durch die klargestellt wurde, daß das Bittermandelöl zur Klasse der Aldehyde gehört. Erst nach Erstehen der Benzoltheorie war aber die Erkenntnis möglich, daß man es in ihm mit dem einfachsten Aldehyd der Benzolreihe, mit Benzaldehyd zu tun habe, und es stellte sich heraus, daß die Aldehyde, Alkohole und auch Ester dieser Reihe sich überhaupt vielfach durch besonders starken und angenehmen Geruch auszeichnen. Diese Eigenschaft hatte ja auch dazu geführt, die nun als Benzolderivate erkannten Substanzen früher als „aromatische" zu bezeichnen. Nachdem nun einmal festgestellt war, daß verschiedene besonders wohlriechende, als Naturprodukte sich findende Substanzen Ab-

kömmlinge des Benzols sind, war der Weg zu ihrer künstlichen Darstellung gegeben, der im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts mit besonders glänzendem Erfolg beschritten ist. Die riechenden Prinzipien des Bittermandelöls (Benzaldehyd), des Zimt- und Cassiaöls (Zimtaldehyd), der Vanille (Vanillin, Tiemann) des Waldmeisters (Cumarin), des Wintergreenöls (Salicylsäuremethylester) und viele andere wurden synthetisch bereitet und zwar um das Vielfache ökonomischer, als sich ihre Herstellung aus den Naturprodukten gestaltet. Das Bittermandelöl z. B. ist um etwa das Hundertfache des Preises zurückgegangen, für den es zur Zeit der ersten wissenschaftlichen Untersuchung erworben werden mußte, so daß das früher so kostbare Präparat heute als Ausgangsmaterial für Engrosartikel, wie z. B. die Herstellung des Malachit- und Brillantgrüns in der Farbenindustrie dienen kann.

Mit fortschreitender Kenntnis der Benzolverbindungen stellte es sich aber auch als sicher heraus, daß die Hauptbestandteile der größten Anzahl von ätherischen Ölen jener Gruppe nicht zuzuzählen sind, sondern daß sie einem ganz anderen Verbindungstypus angehören. Das galt z. B. für den Hauptbestandteil der Terpentinöle sowie der aus Koniferennadeln gewinnbaren Öle, den des Orangenschalenöls, Zitronenöls, Bergamottöls, Kümmelöls, Pfefferminzöls, Eucalyptusöls, Fenchelöls, Thujaöls, Campheröls und zahlreicher anderer. Man hatte sich anfangs darauf beschränken müssen, diese Substanzen auf Grund ihres verschiedenen Vorkommens und ihrer verschiedenen physikalischen Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung zu unterscheiden, und begnügte sich vielfach damit, sie mit dem Namen der Terpene und Campher zusammenzufassen. Erst Ende des 19. Jahrhunderts gelang es, für die einzelnen Bestandteile dieser Pflanzenöle genügend scharfe analytische Unterscheidungsmerkmale aufzufinden und ferner den Nachweis zu führen, daß sie der Klasse der „alizyklischen" und viele speziell der „hydroaromatischen" Verbindungen zuzurechnen sind. Dieser Fortschritt hatte für die Industrie der ätherischen Öle zunächst die außerordentlich wichtige Folge, daß man in Besitz von Methoden kam, die Zusammensetzung der meist aus Gemischen verschiedenartiger Substanzen bestehenden Naturöle genau ermitteln zu können, und daß man damit die Möglichkeit gewann, die gerade auf diesem industriellen Gebiet wegen der Kostbarkeit des Materials sehr viel geübten Verfälschungen der Naturöle zu erkennen und zu unterbinden. Die Erkenntnis des molekularen Baues der Verbindungen bahnte aber, wie immer, den Weg zur Synthese. Und die Erfolge waren auch hier nicht geringer als auf dem Gebiet der eigentlichen aromatischen Benzolverbindungen. Die fabrikmäßige Darstellung des nach Flieder duftenden Terpineols, des Veilchengeruch besitzenden Ionons, und zuletzt des Camphers bezeichnen Etappen auf dem eingeschlagenen Wege der künstlichen Gewinnung wertvoller Bestandteile ätherischer Öle. Die gewonnene Kenntnis von der analytischen Zusammensetzung der wichtigsten Naturprodukte zeitigte endlich noch einen neuen Zweig für die Fabrikation: nämlich die künstliche Komposition von Riechstoffen. Die Darstellung solcher Gemische in Form künstlicher Blütenöle, die z. B. das natürliche Rosenöl, Jasminöl,

Orangenblütenöl, Flieder-, Heliotrop-, Akazien-, Maiglöckchen-, Veilchen-, Resedaöl usw. in sehr vollkommener Weise nachahmen, hat einen großen Umfang angenommen, und der Gesamtfortschritt auf diesem Gebiet, das die organische Chemie neu erschlossen hat, spiegelt sich in der Tatsache wider, daß Deutschland mit seiner Industrie ätherischer Öle mit den klimatisch viel begünstigteren Ländern, die früher das Monopol für Gewinnung ätherischer Öle hatten, in lebhafte Konkurrenz getreten ist und eine Produktion aufweist, die man gegenwärtig auf den Wert von gegen 50 Millionen Mark jährlich beziffert.

Als letzter Erfolg der organischen Chemie auf technischem Gebiet, der aber noch seiner praktischen Ausnutzbarkeit harrt, ist der der synthetischen Gewinnung von Kautschuk zu nennen, der uns in bezug auf den der Neuzeit unentbehrlich gewordenen Pflanzenstoff vielleicht auch einmal unabhängig von der natürlichen Produktion machen wird.

Anteile der Kulturländer an der Entwicklung der organischen Chemie.

Wenn man nun die Frage aufwirft, welchen Anteil die Kulturländer durch die Tätigkeit der von ihnen hervorgebrachten Chemiker an der weit verzweigten Entwicklung der organischen Chemie genommen haben, so ist etwa folgendes zu antworten.

Im Beginn des 19. Jahrhunderts lag der Schwerpunkt des wissenschaftlichen chemischen Lebens in Frankreich, in England und in Schweden, aber die organische Chemie nahm in diesem Leben noch eine sehr untergeordnete Stelle ein. Sie konnte, wie eingangs auseinandergesetzt wurde, auch zu keinem wirklichen Gedeihen kommen, bis die analytischen Methoden geschaffen waren, um die Zusammensetzung der organischen Stoffe überhaupt mit Sicherheit feststellen zu können, und bis der Glaube an die besondere Tätigkeit der „Lebenskraft" bei der Entstehung der Kohlenstoffverbindungen überwunden war. In beiden Richtungen hat Justus Liebig bahnbrechend gewirkt. Aber nicht nur das. Liebig wanderte, um eine geeignete chemische Ausbildung erhalten zu können, noch nach Paris, sein berühmter Zeit- und späterer Arbeitsgenosse Wöhler nach Stockholm. Von Berzelius einerseits, von Dumas, Laurent andererseits gingen dann, wie wir gesehen haben, die ersten Theorien aus, mit deren Hilfe man die Erscheinungen der organischen Chemie zu deuten suchte und die sich auf die wesentlich in Frankreich ausgeführten Experimentalarbeiten stützten. Es ist Liebigs Wirksamkeit in erster Linie zuzuschreiben, daß der Schwerpunkt für die Fortentwicklung der organischen Chemie während des 19. Jahrhunderts verschoben und nach Deutschland verlegt wurde. Die Erklärung für die Tatsache dieses Erfolges, den Liebig davontrug, ist nicht sowohl darin zu suchen, daß er die Methodik der Analyse organischer Substanzen in so hohem Maße vervollkommnet und eine Reihe ausgezeichneter Experimentaluntersuchungen ausgeführt hat, sondern in seiner großen Persönlichkeit. Liebig verstand es, was an wissenschaftlichen, für die chemische Forschung geeigneten Kräften in seinem Vaterland schlummerte, aufzuwecken, sie an sich zu ziehen, auszubilden und als Apostel des neu sich belebenden Wissenzweiges in die Welt zu senden. Die von Liebig begründete chemische

Schule an der Universität Gießen darf als die Hauptquelle bezeichnet werden, auf die das Anschwellen des Stroms der chemischen Forschung in Deutschland zurückzuführen ist. Mit der ihm eigenen Vielseitigkeit erfaßte Liebig die lohnenden Aufgaben, welche der organischen Chemie namentlich auch in Rücksicht auf ihre praktische Anwendung auf Landwirtschaft, Physiologie, Technik erwuchsen, und verbreitete seine auf Grund der gewonnenen Kenntnisse gefestigten Ansichten nicht nur in seiner eigentlichen Tätigkeit als Universitätslehrer, sondern über den verhältnismäßig eng gezogenen Kreis der Hochschule hinaus literarisch in Form „chemischer Briefe", die geeignet waren, die Aufmerksamkeit der Gebildeten aller Länder auf die Bedeutung der organischen Chemie zu lenken.

So kam es, daß Liebig die Schüler zuzuströmen anfingen, nicht nur aus Deutschland, sondern von allen Enden der Welt, daß das Liebigsche Laboratorium das Vorbild wurde, nach dem in Deutschland nach und nach an allen Universitäten ähnliche Anstalten geschaffen wurden, die ihrerseits zu neuen Bildungszentren für Chemiker sich ausgestalteten, und daß so in Deutschland eine vorzüglich vorbereitete Armee von Chemikern heranwuchs, die das neue Arbeitsfeld der organischen Chemie eroberte und darauf die reichsten Früchte erntete.

Von den Persönlichkeiten, die der weitverzweigten Liebigschen Schule zuzuzählen sind, können hier nur einige besonders hervortretende kurze Erwähnung finden. A. W. Hofmann, der die organische Chemie durch zahllose Arbeiten bereichert hat, wurde durch seine Untersuchungen über die vom Benzol sich ableitenden Basen einer der erfolgreichsten ersten Förderer der Anilinfarbenindustrie. Er gehört aber auch zu der nicht geringen Zahl deutscher Chemiker aus Liebigs Schule, die in dessen Geist im Ausland (London) gewirkt und Forschungen auf dem Gebiet der organischen Chemie angeregt haben.

Ein anderer Schüler Liebigs, Kekulé, hat durch seine glücklichen Theorien, von denen oben die Rede war, einen kaum geringeren Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie ausgeübt als Liebig selbst. Nach der biologischen Seite sind den Anregungen Liebigs namentlich seine hervorragenden Schüler Pettenkofer und Henneberg gefolgt, deren Studien über den Chemismus des tierischen Stoffwechsels besonders nach Erfindung des Pettenkoferschen Respirationsapparats zu allgemeiner Bedeutung gelangten. In den von ihnen gegründeten eigenen Schulen haben die Genannten und andere dann das Werk Liebigs fortgesetzt und verbreitert. Unter den Schülern Kekulés ragt Ad. von Baeyer als Haupt einer neuen Schule besonders hervor, aus deren weitgezogenem Kreis Graebe und Liebermann (denen wir die Synthese des künstlichen Alizarins verdanken), Victor Meyer, Emil und Otto Fischer, L. Knorr u. a. sich durch Förderung der organischen Chemie einen Namen gemacht haben. Die Liebigsche Schule ist aber in hohem Maße auch dem Ausland zugute gekommen, denn von Schülern Liebigs sind z. B. Frankland, Stenhouse, Williamson in England, Gerhardt und Würtz in

Frankreich, Zinin in Rußland durch Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie zur Geltung gelangt.

Veranlaßt durch den von Liebig gegebenen Anstoß sind in Deutschland weiterhin noch andere Zentren für chemische Forschung entstanden.

Besonders weit verzweigt hat sich im Inland und Ausland die Schule von Fr. Wöhler, aus der u. a. Beilstein, Fittig, Geuther, Gorup-Besanez, Hübner, Husemann, Kolbe, Limpricht, Städeler, Schwanert, Tollens, Zincke hervorgegangen sind, Forscher, die alle zum Ausbau der organischen Chemie beigetragen haben. R. Bunsen, der selbst nur mit einer, allerdings sehr bedeutsamen Arbeit (über Kakodyl) sich auf dem Gebiet der organischen Chemie betätigte, hat u. a. Erlenmeyer und Lossen als Schüler gehabt, während von L. Gmelin Fehling und Löwig, von E. Mitscherlich Fritzsche und Heintz und von letzterem wieder Joh. Wislicenus ausgingen.

Von bedeutendem Einfluß als Lehrer war in Deutschland auch Hermann Kolbe. Zur Zeit seiner Marburger Lehrtätigkeit hat er u. a. Crum Brown, Frankland, Peter Gries, Guthrie, Menschutkin, Mond, Alexander und Constantin Saytzeff, Rud. Schmitt, J. Volhard als Schüler und Mitarbeiter herangebildet; später in Leipzig: H. Armstrong, E. Beckmann, Th. Curtius, G. Hüfner, Markownikoff, E. von Meyer, H. Ost u. a.

Wenn gesagt wurde, daß in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts Deutschland auf dem Gebiet der organischen Chemie, sowohl nach der wissenschaftlichen als auch nach der praktischen Seite hin, die Führung zugefallen ist, so ist damit nicht in Abrede gestellt, daß andere Nationen sich gleichzeitig am Ausbau des Gebiets sehr wesentlich beteiligt haben. In England, Frankreich, Italien, Rußland ist Hervorragendes geleistet. Hat doch, um wenige Beispiele anzuführen, W. H. Perkin sen. den ersten Anilinfarbstoff technisch verwerten gelehrt und die früher erwähnte Reihe wichtiger synthetischer Methoden ausgearbeitet. Dumas, Berthelot, Wurtz u. a. haben eine große Reihe hervorragender Experimentaluntersuchungen ausgeführt, Cannizzaro hat eine Anzahl ausgezeichneter organischer Chemiker in Italien herangebildet, Zinin hat die Entstehung von Anilin aus Nitrobenzol entdeckt, Butlerow hat als erster einen Zucker synthetisch aus Formaldehyd erhalten, und die wichtigen synthetischen Methoden mit Hilfe zinkorganischer Verbindungen sind gerade in den russischen Laboratorien zu besonderer Ausbildung gelangt. Markownikoff hat die Natur des kaukasischen Erdöls mit aufgeklärt und die Verschiedenheit der darin enthaltenen (zyklischen) Kohlenwasserstoffe von den im amerikanischen Petroleum enthaltenen nachgewiesen usw. Von dem großen Einfluß, den die französischen Chemiker auf die Entwicklung der theoretischen Vorstellungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen ausgeübt haben, ist bereits in einem anderen Kapitel gesprochen worden.

Wenn nichtsdestoweniger in dem internationalen Wettstreit um die Förderung der organischen Chemie Deutschland in die erste Stelle gerückt ist, obgleich die Entwicklung der Chemie in Frankreich, England, Schweden im

Beginn des vorigen Jahrhunderts auf einer unzweifelhaft höheren Stufe stand, als in Deutschland, und obgleich es in anderen Ländern nie an hervorragenden Chemikern gefehlt hat, so ist die Ursache für diese Erscheinung eben einzig und allein auf die Entwicklung des durch Liebig inaugurierten Unterrichtswesens auf dem Gebiet der Chemie zurückzuführen. Dieses ermöglichte, eine große Menge gut ausgebildeter Chemiker heranzuziehen, die imstande waren, sowohl theoretische Probleme zu verfolgen, als auch neue Errungenschaften in die Praxis zu übersetzen. Deutschland besaß nun gute Lehrer der Chemie und ebenso wissenschaftlich durchgebildete Männer, die an die Spitze industrieller chemischer Unternehmungen treten konnten und denen auch stets die geeigneten unentbehrlichen Hilfskräfte zu Gebote standen.

Wie Liebig, so haben es auch andere Koryphäen der deutschen Chemie, wie Wöhler, A. W. Hofmann, Kekulé, Bunsen, Kolbe u. a., für ihre Pflicht gehalten, ihre Arbeitskraft nicht nur eigener Forschung, sondern zu großem Teil auch dem Unterricht zu widmen und zwar in ausgiebigster Weise durch persönliche Unterweisung im Laboratorium, während z. B. in Frankreich Chemiker von entsprechender Bedeutung sich vornehm in ihren Laboratorien abschlossen, die höchstens wenigen Bevorzugten zugänglich gemacht wurden. Die glückliche Vereinigung der deutschen Universitätslaboratorien als Forschungs- und Lehrinstitute für die breite Masse der Chemiestudierenden hat Deutschland den ungeheueren Vorsprung vor anderen Ländern verschafft, den es heute auf dem Gebiet der Chemie noch besitzt, den zu verlieren die Gefahr aber in dem Maße wächst, wie eine in der Neuzeit stark wirkende Unterströmung an Boden gewinnt, die dahin strebt, Forschungs- und Lehrinstitute der Chemie völlig zu trennen. Die großen Forscher des vorigen Jahrhunderts, die gleichzeitig begeisterte Lehrer waren, lernten ihre Schüler genau kennen, verstanden es, sie nach Maßgabe von deren Begabung zu fördern und nach Beendigung der Lehrzeit den richtigen Mann an die richtige Stelle zu bringen. Gerade auch das hat der Entwicklung der Chemie in Deutschland genützt: Es bestand ein persönliches Verhältnis zwischen den Chemikern ersten Ranges und ihren Schülern, das diese an den Beruf fesselte und in der Berufsarbeit vorwärtstrieb. Denn es ist immer die Persönlichkeit, die mit fortreißt, aber nicht wenn sie sich isoliert, sondern nur dann, wenn sie im Leben steht, auch nicht wenn sie Fertiges lediglich schulmäßig überliefert, sondern nur, wenn sie gleichzeitig zu höheren Zielen zu führen verspricht. Damit versteht man den Erfolg Liebigs und der Männer, die den Typ der deutschen chemischen Laboratorien im 19. Jahrhundert schufen, deren Arbeitsleistungen das kraftvolle Aufblühen der organischen Chemie zur Folge hatte.

Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie.

Wenden wir uns nach diesem Blick auf den Gang der — wenn man so sagen darf — individuellen Entwicklung der organischen Chemie schließlich zur Betrachtung ihrer allgemeinen Bedeutung zurück, so finden wir, daß diese auf verschiedenen Seiten menschlichen Kulturbedürfnisses verteilt liegt.

Die praktischen Errungenschaften der organischen Chemie haben dazu beigetragen, den Widerstand zu brechen, den die starre Gliederung der Erde dem Vordringen des Weltverkehrs und der ausgiebigen Gewinnung der Bodenschätze entgegensetzte, sie haben die Mittel an die Hand gegeben, die Schädigungen zu bekämpfen, die den Organismus in Gestalt von Krankheit und Krankheitserregern bedrohen, sie haben Produkte hervorgebracht, die zur Auslösung von Genuß und Lebensfreude dienstbar zu machen sind, sie haben den an der Ausgestaltung der organischen Technik beteiligten Nationen geholfen, ihre materiellen Güter zu mehren, deren Besitz für die Völker die allgemeine Vorbedingung auch für das Gedeihen der Kunst und die Förderung der Wissenschaft bildet.

Das ist die eine Seite der Bedeutung der organischen Chemie. Die andere liegt weitab davon, mehr auf metaphysischem Gebiet.

Wie schon eingangs angedeutet worden ist und wie aus dem kurzen Überblick, der dann über die Ausgestaltung der Theorien der organischen Chemie zu geben versucht wurde, des näheren ersichtlich geworden sein dürfte, hat die Entwicklung spezielle der organischen Chemie den Vorstellungen feste Formen verliehen, die man über die atomistische Zusammensetzung der Materie seit dem frühesten Altertum sich gebildet, bis dahin aber experimentell in ihrer Berechtigung so wenig hatte beweisen können, daß noch ein Kant der Atomtheorie völlig ablehnend sich gegenüberstellen konnte. Aber keine von der Annahme der Atome abstrahierende, rein dynamische oder energetische Auffassung des chemischen Geschehens dürfte je imstande sein, eine so einfache, überzeugende und fast restlose Erklärung von dem Zustandekommen der komplizierten Isomerieverhältnisse zu geben, die bei den Kohlenstoffverbindungen aufgedeckt wurden, wie die chemische Atomtheorie es zu tun vermag.

So hat auch für die Fundamente der allgemeinen Naturbetrachtung die organische Chemie wertvollste Bausteine geliefert.

Literatur.

Die spezielle, das Gebiet der organischen Chemie umfassende Literatur findet sich naturgemäß anfangs zerstreut in den Akademieberichten und Fachzeitschriften der verschiedenen Länder. Das erworbene Wissen wird dann zusammengefaßt in den entsprechenden Abschnitten der allgemeinen Lehrbücher, unter denen der 6. bis 9. Band des zehnbändigen Werks von BERZELIUS im Beginn des 19. Jahrhunderts die erste Stelle einnahm und in den chemischen „Handwörterbüchern". Eine besondere Rolle spielt in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts auch der von BERZELIUS herausgegebene „Jahresbericht der Chemie", in dem der Verfasser die neuen bedeutsamsten Arbeiten nicht nur registrierte, sondern auch kritisch beleuchtete. Die großen Fortschritte, welche die Chemie der Kohlenstoffverbindungen den Arbeiten LIEBIGS verdankt, hat dieser selbst in seiner „Anleitung zur Analyse organischer Körper" (1. Auflage 1837) und in den ausführlichen Werken „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" (1. Aufl. 1840) und „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie" (1. Auflage 1842) niedergelegt. Ideen, welche denen von LIEBIG verwandt und durch diesen angeregt waren, finden sich in der s. Z. auch viel gelesenen und wirkungsvollen Schrift von DUMAS und BOUSSINGAULT: „Essai de statique chimique des êtres organisés." Erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts beginnen die ausschließlich der organischen Chemie gewidmeten eigentlichen Lehrbücher zu erscheinen, die Zeugnis davon ablegen, daß eine neue, schnell sich entwickelnde Epoche der organischen Chemie im Werden ist. Durchschlagenden Erfolg hatte der 1853 erschienene „Traité de Chimie organique" von CH. GERHARDT (deutsch von RUD. WAGNER 1854) und dann das (unvollendet gebliebene) Lehrbuch von KEKULÉ (1861). Beide Werke haben bahnbrechenden Einfluß ausgeübt, weil sie die fruchtbaren Ideen der führenden Theoretiker einem großen Kreis von Fachgenossen nahe brachten und ihn zu gewinnen wußten. Mit der von Jahr zu Jahr wachsenden Bedeutung der organischen Chemie für Forschung und Lehre setzt dann in allen Kulturländern das Erscheinen einer stetig anwachsenden, geradezu unabsehbaren Hochflut von kleinen und größeren Lehrbüchern der organischen Chemie, sowie von Monographien über einzelne Kapitel der Kohlenstoffverbindungen ein. Diese Bücher, wenn sie ihrer Zweckbestimmung auch vortrefflich gedient haben und z. T. noch dienen, sind, von allgemeinem Gesichtspunkt aus betrachtet, doch nur als von ephemerer und lokaler Bedeutung einzuschätzen. Von den ältesten dürften wegen ihrer weiten Verbreitung für Deutschland etwa die Bücher von GORUP-BESANEZ, LIMPRICHT, LÖWIG, STRECKER, WÖHLER, sowie das auf dualistischer Grundlage aufgebaute Lehrbuch der organischen Chemie von H. KOLBE (1854) anzuführen sein, für England die von ROSCOE und SCHORLEMMER, für Rußland das von BUTLEROW, für Frankreich die von WURTZ und NAQUET. Der synthesischen Chemie hat BERTHELOT durch Abfassung seines Werkes „Chimie organique fondée sur la synthèse" (1860) besondere Dienste geleistet.

Nach den in theoretischer Hinsicht epochemachenden und führenden Werken eines LIEBIG, GERHARDT, KEKULÉ hat für die chemische Weltliteratur eine praktische

und dauernde Bedeutung erst wieder das Sammelwerk von F. Beilstein (1. Auflage 1881) erlangt, das eine lückenlose Zusammenstellung sämtlicher bekannter Kohlenstoffverbindungen umfaßt; ferner das Formellexikon von M. M. Richter, das dem Gedanken entsprungen ist, eine Orientierung in dem sonst unübersehbaren Literaturgebiet der organischen Chemie dadurch zu ermöglichen, daß die Registrierung sämtlicher Kohlenstoffverbindungen nach ihrem Kohlenstoffgehalt in systematisch geordnetem Formelsystem erfolgt. Das Richtersche Registriersystem beginnen alle Zeitschriftenregister allmählich einzuführen.

FÜNFTER ABSCHNITT.

PHYSIKALISCHE CHEMIE.

I. TEIL.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN.

Von R. Luther.

Allgemeine Begriffe und Definitionen. Wenn wir eine Anzahl Stücke irgend eines Materials hernehmen, z. B. von Kalkstein, so werden wir an diesen Kalkstücken mit unseren heutigen Apparaten und Meßmethoden eine Reihe von Eigenschaften erkennen und zahlenmäßig angeben können. Mittelst unserer Messungen werden wir z. B. die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, Härten, Farben, elektrischen Ladungen, Elastizitäten usw. der einzelnen Stücke messen und zahlenmäßig angeben können. An diesen Messungen werden wir drei alte Erfahrungen wiederfinden können, die in gewissem Sinne in sich den Entwicklungsgang der Meßmethodik verkörpern und die sich nur allmählich im Laufe der Jahrhunderte zu festen Formulierungen durchgerungen haben.

Erstens werden wir finden, daß wir jede Messung beliebig häufig wiederholen können, und daß die Reihenfolge, in der wir die einzelnen Messungen vornehmen, ohne wesentlichen Einfluß auf die einzelnen Resultate ist. Wir können mit anderen Worten unsere Meßobjekte nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit" wieder in den ursprünglichen Zustand zurückbringen. Ob wir zuerst das Volumen, dann die Temperatur und dann das Gewicht eines Stückes feststellen, oder ob wir in beliebiger anderer Reihenfolge vorgehen, wird für die Resultate ohne wesentlichen Einfluß sein. Derartige Messungen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, nennt man physikalische Messungen und dementsprechend auch die durch solche Messungen festgelegten Eigenschaften physikalische Eigenschaften. Wir können daher die Definition der physikalischen Eigenschaften dahin zusammenfassen: Physikalische Eigenschaften sind solche, deren Feststellung und Messung an demselben Objekt, in beliebiger Reihenfolge und beliebig häufig vorgenommen, die gleichen Resultate ergeben, bei denen also der zu messende Gegenstand nach jedesmaliger Messung mit „Leichtigkeit" in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht werden kann.

Physikalische Eigenschaften.

Zweitens werden wir finden, daß einige Eigenschaften an den einzelnen Stücken stark wechselnde Werte ergeben, andere dagegen mehr oder weniger

übereinstimmen. Die Volumina, Oberflächen, Gewichte, Temperaturen, elektrischen Ladungen, Farben der einzelnen Stücke werden im allgemeinen sehr verschieden sein können, nicht dagegen die Elastizitäten, spezifischen Gewichte, Ausdehnungskoeffizienten, Lichtabsorptionen. Diese letzteren Eigenschaften werden sich von Stück zu Stück annähernd gleich ergeben und auch unabhängig von den erstgenannten Eigenschaften: vom Volumen selbst, vom Gewicht, der Elektrisierung usw.

Stoffeigenschaften, Stoffe.

Wir werden in Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch die ersten Eigenschaften als die zufälligen Eigenschaften unserer Kalksteinstücke bezeichnen, die zweiten als die dem Kalkstein wesentlichen, ihm eigentümlichen, an ihm haftenden; wir werden diese Eigenschaften auch kurz als Material- oder Stoffeigenschaften bezeichnen und ihre Summe kurz „Stoff" nennen.

Wir werden endlich drittens noch eine Beobachtung machen können: wenn wir z. B. bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten die Temperatur sehr hoch treiben, so werden wir bei der Rückkehr zum alten Zustand oder zur Zimmertemperatur bemerken, daß die stofflichen Eigenschaften sich geändert haben. Solche Vorgänge, bei denen die Stoffeigenschaften sich verändern, bezeichnet man als chemische Änderungen oder chemische Vorgänge, und die Fähigkeit eines gegebenen Materials, eine gegebene chemische Änderung für sich oder zugleich mit anderen Materialien erleiden zu können, bezeichnet man als eine seiner chemischen Eigenschaften. Ein Stoff hat soviel chemische Eigenschaften, als er chemische Veränderungen für sich oder im Verein mit anderen Stoffen erleiden kann.

Chemische Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften sind mithin solche, die nur durch Vorgänge erkannt werden können, bei denen die stofflichen Eigenschaften wesentliche Änderungen erleiden.

Während sich die Physik mit den physikalischen Eigenschaften, die Chemie sich mit den chemischen Eigenschaften befaßt, ist der Inhalt der physikalischen Chemie die Lehre von den Wechselbeziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Historisch zwar ist die im obigen gegebene Trennung der einzelnen Gebiete nicht streng durchgeführt worden und tatsächlich nicht möglich, denn das Maß der „Leichtigkeit", mit welcher nach erfolgter Messung der alte Zustand wieder erreicht wird, ist nicht streng definierbar. Während streng genommen Eis, Wasser und Wasserdampf mit ihren so verschiedenen wesentlichen Eigenschaften drei chemisch verschiedene Stoffe sind, und während also das Erstarren und Schmelzen, das Verdampfen und Kondensieren zu den chemischen Vorgängen zu zählen sind, werden diese Umwandlungen doch häufig als physikalische Vorgänge bezeichnet, in Anbetracht der „Leichtigkeit", mit der sie stattfinden. Gerade auf diesem Gebiete haben lebhafte Diskussionen stattgefunden, die letzten Endes darauf hinauslaufen, daß der Begriff der „Leichtigkeit" individuell verschieden aufgefaßt wird.

Inhalt der physikalischen Chemie.

Ferner haben sich einzelne Kapitel der physikalischen Chemie dank ihrer theoretischen und praktischen Bedeutung zu selbständigen Disziplinen ausgewachsen: die Elektrochemie, Thermochemie, Verwandtschaftslehre, Kinetik,

Photochemie. Sie sind im vorliegenden Sammelwerk in besonderen Teilen des fünften Abschnittes behandelt.

Werden nun die chemischen und physikalischen Eigenschaften an verschiedenen Materialproben gleichen Namens geprüft, so zeigen Versuche, daß diese Eigenschaften gewissen Schwankungen unterworfen sind. Häufig werden wir schon rein äußerlich mit dem Auge oder unterstützt durch das Mikroskop erkennen können, daß die einzelnen Teile einer Probe aus verschiedenen Materialien bestehen, so daß die von uns gefundenen Werte nur Durchschnittswerte sind. In Übereinstimmung mit dem Sprachgebrauch können wir ein derartiges Gemenge. Zusammensein mehrerer Stoffe, die mit dem Auge oder mit dem Mikroskop als verschiedene Stoffe erkannt werden können, als Gemenge bezeichnen. Fast immer werden wir die Möglichkeit haben, ein solches mechanisches Gemenge durch geeignete Operationen ohne chemische Eingriffe in seine Bestandteile zu trennen.

Kolloide. Häufig werden die verschiedenartigen Stoffe in so feiner Verteilung miteinander vermengt sein, daß das Mikroskop zu ihrer Erkennung nicht mehr ausreicht, wohl aber mit Hilfe ultramikroskopischer Methoden die Inhomogenität erkannt werden kann. Diese Art von Gemengen gehört zu der großen Klasse der kolloidalen Gemenge, resp. kolloidalen Lösungen.

Homogener Stoff. Endlich werden wir Stoffe unter den Händen haben können, die mit keinerlei optischen Hilfsmitteln eine Inhomogenität erkennen lassen; solche Stoffe werden wir als homogen bezeichnen müssen.

Chemisch reiner Stoff, chemisches Individuum, Element. Aber wenn wir selbst durch mechanische Hilfsmittel für vollständige Trennung der mechanischen Gemenge gesorgt haben, so daß wir zu unserer Prüfung nur homogene Stoffe unter den Händen haben, werden wir bei den Messungen an diesen Materialien gleichen Namens doch Verschiedenheiten der stofflichen Eigenschaften feststellen können. Auf verschiedenen Wegen ist häufig dann noch eine Lösung. Trennung dieser „Lösungen“ in verschiedene Stoffe, d. h. eine „Reinigung“ möglich. Auch kann ein zu untersuchender Stoff auf verschiedenen chemischen Wegen hergestellt werden. Wenn wir nun die chemische Reinigung immer weiter und weiter treiben, oder den Stoff auf möglichst verschiedene Weise möglichst rein herstellen, so gelangen wir erfahrungsgemäß schließlich zu Präparaten, die, unabhängig von ihrer Herkunft und Darstellungsweise, keine nachweisbaren Abweichungen in den stofflichen Eigenschaften zeigen.

Wir werden mit Recht diese Stoffe als unter sich stofflich identisch und als Chemisches Individuum. chemisch rein bezeichnen. Chemisch reine Stoffe werden auch als chemische Individuen bezeichnet, und die Definition eines chemisch reinen Stoffes, bzw. eines chemischen Individuums ergibt sich demnach folgendermaßen: ein chemisches Individuum ist ein homogener Stoff, der, unabhängig von Herkunft und Darstellungsweise, die gleichen stofflichen Eigenschaften hat.

Es ist klar, daß sich eine unbegrenzte Zahl von Gemengen und chemischen Stoffen mit ebenfalls unendlich vielen Eigenschaften der Chemie darbietet. Es ist auch klar, daß die Anzahl der chemischen Individuen kleiner ist als die

aus ihnen aufzubauenden Gemenge und homogenen Stoffe. Da andererseits gerade in der umgebenden Natur Gemenge und Lösungen viel verbreiteter sind als die chemischen Individuen, so hat das Ordnungsbestreben der Wissenschaft in erster Linie zur Untersuchung der feststehenden Marksteine — der chemischen Individuen — geführt. Die späteren chemischen Untersuchungen haben dann weiter gezeigt, daß sämtliche chemischen Individuen (es sind z. Zt. über 300 000 bekannt) sich von einer begrenzten noch kleineren Zahl „Elemente" ableiten, d. h. in diese Elemente zerlegen und aus ihnen wieder aufbauen lassen. Unter Elementen werden solche chemische Individuen verstanden, die sich zurzeit durch keinerlei chemische Operationen zerlegen lassen. Elemente.

Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, ist unsere jeweilige Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemisch reinen Stoffe und der Elemente vollständig abhängig von dem jeweiligen Stande unserer experimentellen Methoden. Je feiner die experimentellen Methoden sind, um so größere Anforderungen werden wir an die Reinheit eines chemischen Individuums stellen müssen, um so geringere Abweichungen in den Eigenschaften nominell gleicher chemischer Individuen werden unsere Aufmerksamkeit erregen. Einfluß der Meßtechnik.

Manches lehrreiche Beispiel bietet in dieser Beziehung unsere neueste Chemie. Erinnert sei z. B. daran, daß sich in letzter Zeit zahlreiche für chemisch rein gehaltene Stoffe aus dem Gebiet der „seltenen Erden" als keine chemischen Individuen erwiesen haben. Erinnert sei auch an die Entdeckung des Argons durch Rayleigh und Ramsay, welche den geringen Unterschied im spezifischen Gewicht des „Luftstickstoffes" und des „chemischen" Stickstoffes zum Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen nahmen. Für ein Zeitalter, das keine hinreichend feinen gasanalytischen Methoden besaß und keine so feste Überzeugung von der Konstanz der Eigenschaften chemischer Individuen hatte, mußten notwendigerweise Luftstickstoff und chemischer Stickstoff identisch sein. Lehrreich ist auch ein anderer Fall: die Messungen von Stas an dem von ihm mit allen ihm zugänglichen Hilfsmitteln mit größter Sorgfalt hergestellten und gereinigten Silber. Auch dieses lange Zeit für chemisch rein gehaltene Silber erwies sich durch die späteren Arbeiten mit verfeinerten Mitteln von Th. W. Richards als noch schwach verunreinigt. Endlich sei noch auf die Entdeckung des Radiums hingewiesen, die dadurch ermöglicht wurde, daß zum erstenmale eine ganz neue — elektrometrische — Meßmethode in der Chemie angewandt wurden.

So sehen wir in unseren Tagen das sich abspielen, was im Laufe der Entwicklung der Wissenschaft in noch viel größeren Stufen stattgefunden hat: daß jede Verfeinerung der experimentellen Hilfsmittel, jede Einführung neuer Meßinstrumente oder neuer Meßmethoden, jeder erkannte Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eigenschaften neue Eigenschaften erkennen läßt und neue Anforderungen an die Klassifizierung stellt.

Ältere Systeme. Je roher die Versuchsmethoden sind, je weniger Eigenschaften — physikalische und chemische — daher bekannt und präzisiert sind, um so weniger dringend ist das Bedürfnis nach Zusammenfassung, nach Syste-

matik, und um so primitiver muß natürlich auch die Systematik ausfallen. Das Bedürfnis aber nach Zusammenfassen des Ähnlichen nach möglichst vollständiger und übersichtlicher Systematik, ist so alt wie die Wissenschaft selbst, ist ja nach G. Kirchhoff das eigentliche Wesen der Wissenschaft.

Alchemie, Phlogistonlehre.

So sehen wir in den Lehren der Alchemie einen ersten von praktischen Forderungen diktierten Versuch, die wenigen, meist nur qualitativ erkannten stofflichen Eigenschaften zu systematisieren. So müssen wir einen großartigen Versuch der Systematisierung in den Bestrebungen der Phlogistonlehre sehen, eine spezielle Klasse von Vorgängen: sämtliche Oxydations- und Reduktionsreaktionen von einem einheitlichen, durchaus konsequenten, für ihre Zeit zweckmäßigen, später aber als zu eng erkannten Standpunkt zusammenzufassen. Wie immer in solchen Fällen ist die Lehre nur scheinbar von der späteren Chemie verworfen worden, in Wirklichkeit aber entsprechend modifiziert den neu erkannten Tatsachen angepaßt worden.

Diese neu erkannten Tatsachen wurden nicht so sehr durch die bahnbrechenden Arbeiten der pneumatischen Chemie (Black, Cavendish, Priestley) geliefert, die neue gasanalytische Methoden einführte und die die Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit der Eigenschaften dessen kennen lehrte, was man lange Zeit unter dem Kollektivnamen „Luft" oder „Gas" zusammengefaßt hatte. Die phlogistische Formulierung der Tatsachen erwies sich erst als unzweckmäßig, nachdem Lavoisier (um 1775) das exakte Wägen, als genaueste Meßmethode, einführte, auf die Verbrennungserscheinungen anwandte und alle Konsequenzen aus seinen Versuchen zog.

Konstanz der Masse. Durch die neuen Tatsachen, die Lavoisier und seine Nachfolger im Gebrauch der Wage fanden, wurde die erste große Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften vorbereitet, der Satz: bei allen chemischen Vorgängen in einem abgeschlossenen Raume unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen tritt keine Änderung der Gesamtmasse oder des Gesamtgewichts der miteinander reagierenden Stoffe ein. Häufig wird dieser Satz auch als Gesetz von der Konstanz der Materie bezeichnet.

Genauigkeit des Gesetzes. Landolt.

Trotzdem diese Beziehung eigentlich einen negativen Inhalt hat, da sie die Unabhängigkeit der Masse eines reaktionsfähigen Stoffes von seinem chemischen Zustand ausdrückt, hat sie sich von außerordentlicher Wichtigkeit für die gesamte Chemie erwiesen, und es hat im Laufe der Zeit, entsprechend der gesteigerten Präzision der Meßinstrumente und Meßmethoden, in diesem Falle der Wage und des Wägens, nicht an Versuchen gefehlt, zu prüfen, ob dieses Gesetz streng gültig ist, d. h. ob es genauer gültig ist, als die jeweilige Präzision es nachzuweisen gestattet oder nicht. Der letzte große Anlauf in dieser Richtung wurde von Landolt (1896—1908) in den letzten Jahrzehnten gemacht. Unter Berücksichtigung aller inzwischen erkannten Umstände, die das Resultat möglicherweise beeinflussen könnten, kam er zu dem Schluß, daß der Unterschied der Masse vor und nach der chemischen Reaktion kleiner sein muß als die nicht vermeidbaren Fehler der Wägung. Für unsere jetzige Zeit muß

daher dieses Gesetz der Konstanz der Masse als ein streng gültiges betrachtet werden.

Gasgesetze. Einige Zeit nach Lavoisier und gestützt auf die erst kurz vorher ausgearbeiteten gasometrischen Methoden fand Gay Lussac zwei wichtige Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Nachdem schon durch die Arbeiten der pneumatischen Chemiker (zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts) festgestellt worden war, daß die Beziehung von Boyle (1662), Mariotte (1679), der zufolge das Volum von Luft umgekehrt proportional dem Druck ist, für alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur Gültigkeit hat, wurde von Gay Lussac (gleichzeitig und unabhängig auch von Dalton, 1802) eine andere Eigenschaft der Gase gefunden, die ebenfalls unabhängig von der chemischen Natur des Gases ist. Gay Lussac und Dalton fanden, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient aller Gase den gleichen Wert hat. Bald darauf (1808) fand dann Gay Lussac die weitere sehr wichtige Beziehung, daß die Volumina miteinander chemisch reagierender Gase in einfachen multiplen Verhältnissen zueinander stehen. Auch hier handelt es sich wieder um Beziehungen, die die Unabhängigkeit gewisser physikalischer Eigenschaften von den chemischen ausdrücken.

Boyle, Mariotte.

Gay Lussac. Dalton. Volumverhältnisse reagierender Gase.

Bei der großen Wichtigkeit, die alle diese „Gasgesetze" für die physikalische Chemie haben, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihren Gültigkeitsbereich festzustellen. Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß es sich hier nur um eine angenäherte Beziehung handelt. Von Interesse ist, daß das Studium dieser Abweichungen im Verhalten der Gase von den „idealen Gasgesetzen" zu Beziehungen geführt hat, die ihrerseits von allergrößter Wichtigkeit für die physikalische Chemie geworden sind, wie wir weiter unten sehen werden.

Genauigkeit der Gasgesetze.

Verbindungsgewichte, Atomgewichte. Um die gleiche Zeit wurden ähnliche Beziehungen, wie sie Gay Lussac für die Volumina miteinander reagierender Gase gefunden hatte, ganz allgemein für die Gewichte aller miteinander reagierender Stoffe festgestellt. Zuerst von Richter (1792) an einer speziellen Klasse, später von Proust (1799) dann allgemein von Dalton (1808), wurde dieser Satz ausgesprochen und alsbald durch Versuche von Dalton und die klassischen Arbeiten von Berzelius (1811) bestätigt.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich folgendermaßen fassen: Die Gewichte der bei einer chemischen Reaktion verschwindenden oder entstehenden Stoffe stehen in einem konstanten Gewichtsverhältnis. Jedem reinen Stoff kommt daher ein konstantes relatives Umsetzungsgewicht zu, mit dem oder mit dessen Multiplum er sich an sämtlichen chemischen Reaktionen beteiligt. Bei den Elementen nennt man diese relativen Umsetzungsgewichte „Atomgewichte" und hat sie zurzeit international auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, das gleich 16,000 gesetzt wird, bezogen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Konstanz der Umsetzungsgewichte zu bestreiten, und deshalb haben sich von Zeit zu Zeit, je nach dem Stand der experimentellen Methoden, umfassende Prüfungen der Genauigkeit dieser Beziehung wiederholt, zuerst von Berzelius, dann in den 50er Jahren von Marignac, in den 70er Jahren von Stas und endlich neuer-

Prüfung der Konstanz der Atomgewichte durch Stas und Richards.

dings von Th. W. Richards. Das Resultat war stets, daß es sich hier um ein genaues Gesetz handelt, dessen Abweichungen kleiner sind als die unvermeidlichen Versuchsfehler.

Atom- und Molekularhypothese von Dalton und Avogadro.

Alle diese im Anfang des 19. Jahrhunderts gefundenen Tatsachen und Beziehungen fanden ihre anschauliche Zusammenfassung in der Atom- und Molekularhypothese von Dalton (1803) und Avogadro (1811), welche bis in die neueste Zeit nur als sehr gut begründete, allen Ansprüchen bezüglich Erweiterung genügende Hypothese gelten durfte und erst in der neuesten Zeit durch eine Anzahl verschiedener unabhängiger Tatsachen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten, den Charakter einer Theorie erlangt hat. Vgl. z. B. Seite 309.

Nach dieser Hypothese bestehen sämtliche reinen Stoffe aus gleichartigen Teilchen, „Molekeln", die in jedem reinen Stoff gleiches Gewicht und gleiche Zusammensetzung aus den „Atomen" der Elemente haben, von Stoff zu Stoff aber natürlich verschieden sind. Die Atome eines Elementes sind wiederum unter sich alle gleich, aber von Element zu Element verschieden. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Molekelgattung kann dann durch Molekularformeln angegeben werden, in denen die Zahl und Art der Elementaratome zum Ausdruck kommt. Das Gesetz der Verbindungsgewichte erscheint als einfache Konsequenz dieser Hypothese. Zur Erklärung der Gasgesetze macht Avogadro die Annahme, daß bei gleicher Temperatur alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Natur gleich viel Molekeln pro Volumeinheit enthalten.

Unter Grammatomgewicht eines Elementes resp. Grammolekulargewicht eines Stoffes wird das in Grammen ausgedrückte Atom- resp. Molekulargewicht verstanden. Bei den zahlreichen Stoffen, deren Molekulargewicht nicht direkt bestimmbar ist, soll unter Grammolekulargewicht resp. Grammformelgewicht die Summe der Grammatomgewichte verstanden werden, wie sie durch die chemische Molekularformel zum Ausdruck gebracht wird. Die Zahl der Einzelmoleküle in einem Grammolekulargewicht beträgt rund 5×10^{23}.

Elektrochemisches Äquivalenzgesetz. Ebenfalls in den Anfang des 19. Jahrhunderts fällt die erste Periode einer insbesondere von Davy und Berzelius geförderten neuen Disziplin — der Elektrochemie —, die in weitestem Maße physikalische und chemische Erscheinungen verknüpfen sollte.

Während aber Davy hauptsächlich qualitative Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen feststellte, und Berzelius als quantitatives Ergebnis nur das Resultat erhielt, daß auch bei elektrochemischen Umsetzungen das Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte seine Gültig-

Faraday, Ohm.

keit behält, verdanken wir den bahnbrechenden Arbeiten von Faraday (1834) eine neue quantitative Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften (vgl. Elektrochemie S. 345). Faraday fand, daß zwischen den Gewichten der durch Elektrolyse sich umwandelnden Stoffe und der durchgeschickten Elektrizitätsmenge in erster Annäherung Proportionalität besteht. Auch diese Beziehung wurde immer und immer wieder im Laufe der Zeit auf

ihre Genauigkeit geprüft, und insbesondere die Arbeiten von Th. W. Richards zeigten, daß für eine ganze Anzahl von Reaktionen diese Proportionalität streng gültig ist, unabhängig von Temperatur, Lösungsmittel, Aggregatzustand. Charakteristisch ist, daß das Faradaysche Gesetz nicht gefunden worden wäre, wenn nicht auf dem einen Muttergebiet — der Elektrik — kurz vorher durch Ohm (1826) eine Klärung der bis dahin außerordentlich verworrenen Begriffe: Elektrische Spannung, Elektrizitätsmenge, Stromstärke, Widerstand, erfolgt wäre. Wir sehen hier wieder einen Fall, daß die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften erst dann fruchtbare Ergebnisse liefern konnten, wenn auf jedem Gebiete für sich die große Fülle des jeweiligen zerstreuten Tatsachenmaterials einigermaßen geordnet war.

Prüfung der Genauigkeit durch Richards.

Versuche einer Systematik. Auf beiden Gebieten hat es nicht an Versuchen gefehlt, die, entprechend dem damaligen Stand der experimentellen Hilfsmittel, häufig nicht gleich zu positiven Resultaten führten, und die häufig erst in unserer Zeit einen experimentell begründeten Inhalt erhielten. So sei erwähnt, daß Prout (1815) die Hypothese aufstellte und zu verfechten suchte, daß die Atome sämtlicher Elemente aus einer verschieden großen, aber konstanten Zahl von Wasserstoffatomen bestehen, eine Hypothese, die als solche den Versuchen nicht Stich hielt, aber in veränderter Gestalt in der neuesten Chemie wieder Leben erhalten hat und so dem Glauben der Alchemisten an die Umwandlung aller Elemente ineinander neuen Boden verschafft hat (vgl. S. 139flg.).

Prouts Hypothese.

Auch auf physikalischem Gebiete fehlt es um die Zeit nicht an Versuchen, die elektrischen, optischen und thermischen Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen, aber auch diese Beziehungen, die sich später mit besseren Hilfsmitteln experimentell begründen und quantitativ formulieren ließen, konnten damals nur als Hypothesen gelten.

Auf chemischem Gebiete bedeutete die Erfindung der Elementaranalyse organischer Verbindungen und die bald darauf erfolgte Entdeckung, daß zwei chemisch reine Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Stoffeigenschaften haben können (Liebig und Wöhler 1823—1824), einen mächtigen Ansporn zur erneuten Klassifizierung der organischen Verbindungen, da die Berzeliussche dualistisch-elektrochemische Klassifizierung zahlreichen inzwischen gefundenen Tatsachen nicht mehr gerecht wurde. Durch die Arbeiten von Gerhardt (1856), Frankland (1853), Kekulé (1858), Van't Hoff (1877) gelang es, ein Klassifizierungssystem auszuarbeiten, das in Gestalt chemischer Formeln, der sogen. „Strukturformeln", weitgehend die chemischen Eigenschaften der organischen Körper symbolisch zum Ausdruck bringt, da nicht bloß Art und Zahl, sondern auch die gegenseitige Lage und Beziehung der Elementaratome im Molekül dargestellt wird. Wenngleich unsere heutige Systematik der organischen Chemie noch keineswegs allen chemischen Erscheinungen hinreichend Rechnung trägt und selbstverständlich mit wachsender Kenntnis der chemischen Eigenschaften eine dauernde Weiterentwicklung erfahren wird, so ist doch unzweifelhaft, daß die Strukturformeln den bei weitem meisten

Strukturformeln der organischen Chemie.

chemischen Eigenschaften anschaulichRechnung tragen, so daß wir bei unseren späteren Auseinandersetzungen auf dem Gebiete der organischen Chemie uns als Ausdruck der chemischen Eigenschaften auf die Konstitutionsformel werden stützen können (vgl. S. 65 und 216flg.).

Periodisches System der Elemente.

Nicht so weitgehend ist die Systematik auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gediehen. Zwar erkannte man schon früh, daß gewisse Elemente durch die Ähnlichkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zueinander gehören (Döbereiner 1817, Mitscherlich 1820). Aber erst Mendelejew (1869) und Lothar Meyer (1868) faßten in ihrem berühmten periodischen System der Elemente die zerstreuten Bestrebungen zusammen. Dieses periodische System der Elemente ist auf dem Gebiete der anorganischen Chemie der einzige und daher wichtigste Ausdruck unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es besagt, daß die Eigenschaften der Elemente und ihrer analogen Verbindungen eine periodische Funktion der Atomgewichte der Elemente sind. Trägt man also die Atomgewichte der Elemente als Abszissen, die in irgend einem Maß ausgedrückten Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen als Ordinaten graphisch auf, so ergeben die Verbindungslinien der so erhaltenen Punkte wellenförmige Linien, deren Maxima resp. Minima stets den gleichen Elementen entsprechen. Diese periodische Abhängigkeit von dem Atomgewicht ist für eine ganze Reihe ven Eigenschaften festgestellt worden: für den chemischen Charakter, das Atom- resp. Molekularvolum, die Siede- und Schmelzpunkte, die Kompressibilität, Schmelzwärmen, optischen Eigenschaften.

Wenngleich in manchen Einzelheiten die strenge Periodizität versagt, so scheint es doch, daß auch diese Abweichungen irgend einer bisher noch nicht klar erkannten Gesetzmäßigkeit unterliegen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das periodische System in allen Einzelheiten in Ordnung zu bringen, indes ist sicher das letzte Wort in dieser Angelegenheit noch nicht gesprochen.

Van der Waals Theorie der übereinstimmenden Zustände. Sicher werden die Forschungen über radioaktitive Umwandlungen auch für die Erkenntnis des periodischen Gesetzes von größter Bedeutung sein. Von ganz anderer Seite sollte eine Systematik der physikalisch-chemischen Beziehungen vor allem bei den organischen Verbindungen in die Wege geleitet werden. Durch Untersuchungen, die ursprünglich zu ganz anderen Zwecken unternommen wurden, gelang es, die eigentlich spezifischen Eigenschaften, von denen sich alle anderen mehr oder minder direkt ableiten lassen, festzustellen.

Abweichungen von den Gasgesetzen, kritische Erscheinungen.

Diese Versuche befaßten sich einerseits mit der Verflüssigung gasförmiger Stoffe (Davy 1823, Natterer 1852), andererseits mit den Abweichungen der Gase und Dampfe von den idealen Gasgesetzen (Oersted 1826, Regnault 1847, Natterer 1850, Amagat 1869). Es stellte sich heraus, daß die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen um so erheblicher sind, je näher das zu untersuchende Gas an der Verflüssigung ist (bei tiefen Temperaturen, großen Drucken). Es wurde aber andererseits auch die wichtige Tatsache gefunden (Andrews 1871), daß das Nebeneinanderbestehen von Dampf und Flüssigkeit

nur unterhalb einer ganz bestimmten, für jeden Stoff charakteristischen Temperatur — der „kritischen Temperatur" dieses Stoffes — und unterhalb eines ganz bestimmten für jeden Stoff ebenfalls charakteristischen Druckes — des „kritischen Druckes" — möglich ist. Unter Anwendung höheren Druckes bzw. höherer Temperatur als der „kritischen" kann man, ohne daß eine Trennung in Flüssigkeit und Dampf eintritt, also „kontinuierlich" vom flüssigen zum gasförmigen Zustand und umgekehrt übergehen. Den Zustand, bei dem der Druck gleich dem kritischen Druck, die Temperatur gleich der kritischen Temperatur, und demnach das Molekularvolum eines reinen Stoffes gleich seinem „kritischen Volum" ist, bezeichnet man als den kritischen Punkt.

Geht man nun von einem Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf bei niedriger Temperatur aus und nähert sich durch Erhöhen von Druck und Temperatur dem kritischen Punkt, so werden Flüssigkeit und Dampf in allen ihren stofflichen Eigenschaften immer ähnlicher und ähnlicher, um schließlich im kritischen Punkte vollständig identisch zu werden.

Kinetische Theorie.

Die hier in groben Zügen geschilderten Verhältnisse unter einen Gesichtspunkt zu bringen, sogar mit großer Annäherung quantitativ zu formulieren, gelang J. D. van der Waals (1873), der sich bei der Aufstellung seiner Theorie auf die inzwischen von Clausius, Maxwell und Boltzmann ausgearbeitete „kinetische Theorie" der Gase stützen konnte.

Nach dieser Theorie ist der Druck eines Gases durch die Stöße der herumfliegenden und zusammenprallenden Moleküle auf die Gefäßwände bedingt, während die Temperatur des Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist.

Erweiterung der kinetischen Theorie durch Van der Waals.

Um die Anschauungen der kinetischen Gastheorie auch auf den Zustand in der Nähe der Verflüssigung sowie den Flüssigkeitszustand selbst übertragen zu können, machte van der Waals zwei Annahmen. 1. Als Raum, in dem die Moleküle sich bewegen können, kommt nicht der gesamte vom Gas eingenommene Raum in Frage, sondern nur der freie Raum. Da nämlich die Moleküle selbst ein Volumen haben, so wird die Anzahl der Zusammenstöße um so größer, je größer dieses wirkliche Volumen der Moleküle im Vergleich zum Gesamtvolum ist. Da aber der Druck nach der kinetischen Theorie von der Zahl der Zusammenstöße abhängt, so muß in der Boyle-Gay Lussacschen Formel von dem Gesamtvolumen ein bestimmtes „Covolumen", das van der Waals mit b bezeichnet, abgezogen werden. Unter Berücksichtigung der nichtzentralen Zusammenstöße der Moleküle ergibt sich in erster Annäherung, daß dies Covolumen gleich dem vierfachen des wirklich von den Molekülen eingenommenen Raumes ist. 2. Das Volumen ist nicht bloß abhängig von dem äußeren Druck. Zu diesem äußeren Druck, der das Volumen zu verkleinern strebt, tritt vielmehr bei hinreichender Annäherung der Moleküle eine Anziehungskraft der Moleküle untereinander hinzu, die sich zum Druck addiert. Aus gewissen theoretischen Gründen setzt van der Waals diesen inneren Zusatzdruck umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens. Den Proportionalitätsfaktor nennt er a.

Bezeichnet man nun mit P den äußeren Druck, mit V das Gesamtvolum, mit T die in Celsiusgraden von -273^0 C ab gemessene sogenannte „absolute Temperatur", mit R den Proportionalitätsfaktor der idealen Gasgleichung für den Fall, daß die Gasgleichung auf ein Grammolekulargewicht eines Stoffes angewandt wird, so lautet:

$$\text{die ideale Gasgleichung:} \quad P \cdot V = RT.$$

$$\text{die v. d. Waalssche Gleichung:} \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT.$$

Zwar ist von van der Waals und vielen anderen erkannt worden, daß die Größen a und b keineswegs wirkliche Konstanten sein können; immerhin genügt diese einfachste Form der erweiterten Gasgleichung außerordentlich vielen Zwecken.

Von großer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß eine mathematische Analyse der van der Waalsschen Gleichung eine einfache Beziehung zwischen den kritischen Größen und den Konstanten a, b und R ergibt. Es ergibt sich nämlich:

Kritische Temperatur:	$T_k = \frac{8a}{27 \cdot b \cdot R}$	$R = \frac{8}{3} \frac{V_k \cdot P_k}{T_k}$
Kritischer Druck:	$P_k = \frac{a}{27 b^2}$	$a = 3 V_k^2 \cdot P_k$
Kritisches Volum:	$V_k = 3b$	$b = \frac{1}{3} V_k.$

Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Setzt man nun die obigen Ausdrücke für R, a und b in die van der Waalssche Gleichung ein, so ergibt sich der merkwürdige Satz, daß die gegenseitigen Beziehungen von Druck, Temperatur und Volumen bei allen Flüssigkeiten und Gasen durch eine einzige Formel ausgedrückt werden können, wenn man nur die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, den Druck in Bruchteilen des kritischen Druckes und das Volumen in Bruchteilen des kritischen Volumens ausdrückt. In der so erhaltenen Gleichung sind also alle spezifischen Beziehungen verschwunden, denn das eigentlich Spezifische sind eben die kritischen Größen selbst.

Wenngleich diese sogenannte reduzierte Zustandsgleichung und die sich aus ihr ergebende „Theorie der übereinstimmenden Zustände" sich keineswegs als allgemeingültig erwiesen hat, so hat sie sich doch als ein außerordentlich wertvoller Führer in der ganzen Mannigfaltigkeit der Beziehungen erwiesen.

Normale und anormale Flüssigkeiten.

Prüft man diese Theorie an verschiedenen Flüssigkeiten, wobei vorzugsweise die organischen Flüssigkeiten ein brauchbares Material ergeben, so findet man alsbald, daß sich zwei große Klassen feststellen lassen: sogenannte normale Flüssigkeiten, die der reduzierten Zustandsgleichung folgen, und anomale Flüssigkeiten, die wesentliche Abweichungen hiervon zeigen. Diese beiden Klassen unterscheiden sich auch chemisch, insofern als die normalen Flüssigkeiten zu den relativ reaktionsträgen, chemisch „gesättigten" Verbindungen gehören, während die Moleküle der anomalen Flüssigkeiten durch die Anwesenheit von Elementen und Gruppen (Sauerstoff, Stickstoff, Hydroxyl) mit überschüssigen, nicht vollständig abgesättigten Affinitäten die Neigung haben, größere Molekularkomplexe zu bilden.

Spezielle Ergebnisse. Wir wollen kurz einige der wichtigsten hier auftretenden Beziehungen besprechen.

Volumen.

Am zweckmäßigsten wäre es, die Gesetzmäßigkeiten der Volumina bei dem kritischen Zustand zu suchen. Da indes die Bestimmung des kritischen Volumen große Schwierigkeiten bietet, so würde es genügen, wenn man die Volumenverhältnisse bei irgend einer anderen übereinstimmenden Temperatur untersucht, d. h. bei Temperaturen, die den gleichen Bruchteil der kritischen Temperaturen ausmachen.

Es ist nun eine empirische Tatsache (Guldberg), daß die kritischen Drucke der meisten Flüssigkeiten nicht allzu großen Schwankungen unterworfen sind. Die meisten liegen zwischen etwa 30 und 60 Atmosphären. Dementsprechend ist auch der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck, und wir werden erwarten müssen, daß auch die Siedetemperatur (bei der der Druck des Dampfes gleich 1 Atm. ist) eine übereinstimmende Temperatur ist.

In der Tat ist die Siedetemperatur bei den bei weitem meisten Flüssigkeiten etwa $^2/_3$ der kritischen Temperaturen, und wir werden erwarten dürfen, daß die Molekularvolumina, d. h. die Volumina von einem Grammolekulargewicht, bei den Siedetemperaturen am ehesten Regelmäßigkeiten werden erkennen lassen. Tatsächlich hat schon viel früher Kopp (1855) rein empirisch gefunden, daß für die Molekularvolumina beim Siedepunkt eine einfache Beziehung in dem Sinne besteht, daß die Molekularvolumina sich als Summen von Werten angeben lassen, die für jedes einzelne Element gelten — den sog. Atomvolumina.

Additivität des Molekularvolumens.

Indessen lagern sich über diese einfache Summenbeziehung oder „additive" Beziehung, wie man sie auch bezeichnet, eine Reihe von Einflüssen, die dem chemischen Charakter noch mehr Rechnung tragen, da sie von der Art der Bindung der einzelnen Atome im Molekül abhängen. So muß man z. B. für jede Doppelbindung einen bestimmten Wert hinzurechnen. Ferner verhält sich doppelt gebundener Sauerstoff anders als einfach gebundener, dem Stickstoffatom muß je nach seinem chemischen Charakter im Molekül ein verschiedenes Atomvolum zugeschrieben werden. Man bezeichnet solche von dem Bau, der Konstitution des Moleküls abhängige Einflüsse als „konstitutive".

Konstitutive Einflüsse auf das Molekularvolumen.

Siedepunkt.

Wie bereits erwähnt wurde, ist nach Guldberg bei zahlreichen flüssigen Stoffen der Siedepunkt eine übereinstimmende Temperatur. Unter dieser Annahme würde aus den van der Waalsschen Gleichungen folgen, daß die absolute Siedetemperatur proportional dem Molekularvolumen ist. Da dieses nun, wie wir oben sahen, in großen Zügen sich additiv aus den Atomvolumina der Komponenten zusammensetzt, so ergibt sich, daß auch die absolute Siedetemperatur in erster Annäherung sich additiv aus denen der Komponenten wird berechnen lassen.

Addivität des Siedepunkts.

In der Tat läßt sich in groben Zügen eine derartige additive Beziehung nicht leugnen; je leichter flüchtig die Komponenten einer Verbindung, um so leichter flüchtig ist im allgemeinen die Verbindung selbst. Indessen sind bei dem gegen

Beeinflussung sehr empfindlichen Siedepunkt und bei der Ungenauigkeit der gemachten Annahmen die übrigen Einflüsse von größerer Bedeutung.

Die Additivität des Siedepunktes äußert sich immerhin in qualitativ vergleichbaren Verbindungen. So z. B. sieden im allgemeinen isomere Stoffe auch bei nahen Temperaturen. Mit steigender Molekulargröße analoger Verbindungen steigt auch der Siedepunkt. Der Ersatz von schwerflüchtigen Elementen durch leichter flüchtige bedingt in Übereinstimmung mit diesen Regeln eine Steigerung der Flüchtigkeit. Einführung flüchtiger Elemente, z. B. des Wasserstoffes, kann unter Umständen trotz des vergrößerten Molekulargewichtes keine merkliche Siedepunktsänderung bewirken. In homologen Reihen, deren Glieder sich je um die Gruppe CH_2 unterscheiden, bewirkt eine jedesmalige Einführung dieser Gruppen eine recht regelmäßige Siedepunktsteigerung um rund 21°.

Konstitutive Einflüsse auf den Siedepunkt.

Abweichungen von dieser Regel bei den anomalen Stoffen machen es in den meisten Fällen wahrscheinlich, daß die gemachten Annahmen nicht zutreffen. Wasser und Essigsäure sollten z. B. nach dieser Art der Berechnung weit niedriger sieden, als sie es in Wirklichkeit tun. Wenn man z. B. Wasser als ein um die Gruppe CH_2 ärmeres Homologes des Methylalkohols auffaßt, so sollte es um etwa 21° niedriger als Methylalkohol sieden, also bei etwa 60°. Berechnet man den Siedepunkt des Wassers aus den Siedepunkten seiner sehr flüchtigen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff, so sollte der Siedepunkt sogar bei etwa — 200° liegen.

Verschiedene anderweitige Beobachtungen sprechen aber ebenfalls dafür, daß die Molekularformel des flüssigen Wassers nicht einfach H_2O, sondern ein Vielfaches davon ist; hierdurch lassen sich der hohe Siedepunkt und die hohe kritische Temperatur erklären. Auch bei Essigsäure ist direkt nachgewiesen, daß der Dampf zum Teil aus Doppelmolekülen $C_4H_8O_4$ besteht. Hierdurch lassen sich die abnorm hohen Werte erklären.

Aber auch die Art der Bindung der Atome untereinander ist von großem Einfluß auf den Siedepunkt. Verbindungen, die unter der Wirkung kräftiger Affinitäten entstehen, bei denen auch das Molekularvolumen abnorm kleine Werte zeigte, sieden regelmäßig höher als analoge Verbindungen, deren Atome nicht so kräftig untereinander verbunden sind.

Zahlreiche andere, von der Art der Bindung, also der Konstitution abhängige Regelmäßigkeiten, die sich meist nur auf kleine Gruppen beschränken, können wir hier übergehen und wollen nur auf den Einfluß der Symmetrie kurz hinweisen: Ein Stoff bei gegebner Bruttozusammensetzung siedet um so niedriger, je „kugelförmiger" das Molekül gebaut ist.

Schmelzpunkt.

Allgemeine Regelmäßigkeiten beim Schmelzpunkt lassen sich schon aus dem einfachen Grunde nicht erwarten, weil die verschiedenen festen Kristallformen, die ein und derselbe Stoff haben kann, verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Immerhin läßt sich auch beim Schmelzpunkt nicht verkennen, daß die Theorie der übereinstimmenden Zustände wertvolle Fingerzeige gibt. In der Annahme, daß der Druck von 1 Atm. ein übereinstimmender Druck ist, werden

wir erwarten dürfen, daß die Schmelzpunkte um so höher liegen, je höher die kritische Temperatur ist. Wir werden also ein Parallelgehen zwischen Molekularvolumen, Siedepunkt und Schmelzpunkt erwarten dürfen, in dem Sinne, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so höher ihr Schmelzpunkt liegt, daß Verbindungen aus flüchtigen Elementen tiefere Schmelzpunkte haben als aus nichtflüchtigen, daß aber gerade hier sich außerordentlich zahlreiche Abweichungen von diesem allgemeinen additiven Schema herausstellen werden, und werden finden, daß die Erfahrung in groben Zügen unsere Erwartungen bestätigt.

Verdampfungswärme. Desprez-Troutonsche Regel.

Wenn man wiederum die Siedetemperaturen als „übereinstimmende" Temperaturen auffaßt, so ergibt eine Analyse der van der Waalsschen Zustandsgleichung eine Beziehung, welche rein experimentell schon früher als Desprez-Troutonsche Regel bekannt war. Es ergibt sich nämlich, daß die molekulare Verdampfungswärme, d. h. die Wärmemenge in Grammkalorien, welche zum Verdampfen eines Molekulargewichtes erforderlich ist, rund das 20fache der absoluten Siedetemperatur bei Atmosphärendruck ist. Da die Siedetemperatur, wie wir sahen, ebenso wie das Molekulargewicht additive Größen sind, so läßt sich auch die molekulare Verdampfungswärme durch Addition einzelner Glieder, die den einzelnen Atomen entsprechen, berechnen.

Wie immer zeigen wieder Flüssigkeiten mit anomalem Molekulargewicht Abweichungen von dieser Regel, und die Abweichungen lassen umgekehrt auf ein anomales Molekulargewicht schließen.

Oberflächenspannung.

Die kinetische Gastheorie in Verbindung mit der van der Waalsschen Theorie läßt auch die Oberflächenspannung in gesetzmäßige Beziehung zu der Verdampfungswärme und zu den kritischen Größen treten.

Denn auf Grund molekulartheoretischer Überlegungen ist anzunehmen, daß die Arbeit, welche erforderlich ist, um ein Molekül unter Überwindung der Oberflächenspannung aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu bringen, die Hälfte der Arbeit beträgt, die erforderlich ist, um das Molekül aus dem Inneren in den Dampfraum zu schaffen, also zu verdampfen. Letztere Arbeit steht aber in naher Beziehung zu der Verdampfungswärme. Wir werden daher erwarten dürfen, daß zwischen beiden Größen nahe Beziehungen bestehen. In der Tat läßt sich auch die Oberflächenspannung, oder vielmehr eine von ihr abgeleitete Größe, die „gehobene Molekularzahl", nach dem additiven Schema berechnen, wobei wiederum konstitutive Einflüsse sich geltend machen (Schiff 1884). Auch bezüglich des Einflusses der Temperatur verhalten sich Verdampfungswärme und Oberflächenspannung ähnlich: beide nehmen mit steigender Temperatur ab, um im kritischen Punkt, wo der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet, ebenfalls gleich Null zu werden. Es läßt sich ferner ableiten, daß diese Abnahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur bei allen normalen Flüssigkeiten in gleicher Weise vom Molekulargewicht abhängt, eine Beziehung, die wieder für die anomalen Flüssigkeiten keine Gültigkeit hat. Da die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur leicht zu messen ist, so haben wir in diesem von Eötvös (1886)

angegebenen Verfahren ein bequemes Mittel, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten festzustellen.

Kompressibilität, Lösevermögen.

In innerem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht die Kompressibilität, und diese ist wieder mit dem Lösevermögen verknüpft: je größer die Oberflächenspannung, um so geringer Kompressibilität und Lösevermögen. Das Lösevermögen einer Flüssigkeit hat nun aber ein erhebliches chemisches Interesse. Wenn man indifferente Gase oder sonst möglichst indifferente Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten löst, so wird man in groben Zügen finden, daß die eine Flüssigkeit sämtliche Stoffe leichter löst als die andere. Es besteht nicht strenge Proportionalität, sondern nur ein Parallelgehen, eine Symbasie.

Von dieser Regel werden sehr zahlreiche Ausnahmen vorhanden sein, die aber in den allermeisten Fällen auf eine chemische Beteiligung des Lösungsmittels beim Akt des Lösens oder auf eine Veränderung des gelösten Stoffes sich zurückführen lassen. Ob nun etwas Derartiges eintritt, hängt im allgemeinen von einer weiteren Eigenschaft der Flüssigkeit ab: deren Dielektrizitätskonstante, die ihrerseits wieder mit den kritischen Größen verknüpft ist.

Dielektrizitätskonstante und Raumerfüllung.

Die Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes für elektrische Energie und steht gleichzeitig im engen Zusammenhang mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von elektrischer und von Lichtwellen in diesem Medium. Auf diese Angelegenheit wird näher im Abschnitt Photochemie eingegangen.

Nach einer Theorie von Clausius (1866) und Mossotti (1862) kann die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten dadurch erklärt werden, daß man die Flüssigkeit sich aus elektrisch leitenden Molekülen bestehend vorstellt, die in ein Vakuum, dessen Dielektrizitätskonstante = 1 gesetzt wird, eingebettet sind. Die Dielektrizitätskonstante würde nach dieser Vorstellung im wesentlichen durch den von den Molekülen selbst eingenommenen relativen Raum bedingt sein, also in naher Beziehung zu der van der Waalsschen Konstante b stehen.

In der Tat läßt sich die Dielektrizitätskonstante auf diesem Wege aus kritischen Größen wenigstens bei normalen Flüssigkeiten angenähert berechnen. Die anomalen Flüssigkeiten ergeben gegenüber den so berechneten viel zu große Werte. (Gouy 1894.)

Dielektrizitätskonstante und dissoziierende Kraft.

In chemischer Hinsicht beansprucht die Dielektrizitätskonstante insofern besonderes Interesse, als sie in nahem Zusammenhang mit der „dissoziierenden Kraft" einer Flüssigkeit steht (Nernst 1894), d. h. der Tendenz, chemische Bindungen gelöster Stoffe zu lösen und Verbindungen aufzuspalten. Wenn man die chemische Bindung in Übereinstimmung mit allen Erfahrungen als elektrischer Natur auffaßt, so ergibt sich diese Tendenz auf Grund der Gesetze der Elektrik. Chemisch tritt diese Tendenz dadurch zutage, daß Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante die komplexen Moleküle der in ihnen gelösten anomalen Stoffe aufspalten. Während die normalen Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante die Doppelmoleküle, z. B. der Essigsäure, zum großen Teil auch als Doppelmoleküle gelöst enthalten, werden sie von Wasser,

Methylalkohol und anderen ähnlichen anomalen Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante in Einzelmoleküle gespalten. Mehr als grobe Annäherungsbeziehungen können hier kaum gegeben werden, denn es ist unzweifelhaft, daß in derartigen Lösungen die rein chemischen Vorgänge, die zur Bildung neuer Moleküle führen, die einfachen Beziehungen weitgehend verwischen können. Von besonderer Wichtigkeit ist die Spaltung von gelösten Elektrolyten, d. h. Salzen, Basen und Säuren, in ihre elektrisch geladenen Komponenten — die Ionen — durch Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante und großer dissoziierender Kraft, in erster Linie Wasser.

Sonstige Eigenschaften reiner Stoffe, die im Zusammenhang mit der Theorie der übereinstimmenden Zustände oder dem periodischen System der Elemente besprochen werden könnten (Zähigkeit, spezifische Wärme, spezifische Energie, Ausdehnung, Lichtbrechung usw.), sind teils von geringerem Interesse, teils werden sie an anderer Stelle näher berücksichtigt.

Osmotischer Druck. Van't Hoff.

Lösungen. Ähnliche Beziehungen wie bei den reinen Flüssigkeiten haben sich auch in großen Zügen bei den Lösungen ergeben. Wie wiederholt betont worden ist, besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustand gelöster Stoffe und dem der Gase. Wie die Gase den ganzen Raum gleichförmig einzunehmen bestrebt sind, also ein Verbreitungsbestreben haben, so ist dies bei den gelösten Stoffen der Fall, die ebenfalls den ganzen Raum, d. h. das Lösungsmittel gleichförmig zu erfüllen streben. Bei einem einzelnen Gase wird dieses Ausdehnungsbestreben durch den Druck, bei einem Gase in einem Gasgemenge durch den sog. Partialdruck gemessen. Das Ausdehnungsbestreben gelöster Stoffe wird dagegen durch den „osmotischen" Druck gemessen. Van't Hoff (1885) wies darauf hin, daß dieser osmotische Druck in mannigfacher Weise (durch Änderung des Gefrier- und Siedepunktes, sowie des Dampfdruckes des Lösungsmittels) experimentell bestimmt werden kann, und daß er vollkommen den Gasgesetzen folgt, so daß sich der einfache Satz ergibt: Gleiche molekulare Mengen verschiedener Stoffe, in dem gleichen Volumen gelöst, ergeben bei gleicher Temperatur den gleichen osmotischen Druck, und zwar ist der osmotische Druck gleich dem Gasdruck, welcher derselben Anzahl Moleküle in dem gleichen Volum entsprechen würde. Wir haben hier also wiederum eine Beziehung zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die negativer Natur ist, insofern als sie, wie die Gasgesetze, unabhängig von der speziellen chemischen Natur des gelösten Stoffes ist. Eine scheinbare Ausnahme machen natürlich Stoffe, die auch in Lösung ein vielfaches Molekulargewicht haben, also assoziiert sind, — dies sind in erster Linie Stoffe, die in der Theorie der übereinstimmenden Zustände Ausnahmen bilden, und ferner die Stoffe, die in Lösung gespalten sind, folglich mehr und kleinere Moleküle bilden, als der einfachen Molekularformel entspricht.

Elektrolytische Dissoziation.

Eine sehr wichtige Klasse der Stoffe, die in Lösung gespalten sind, sind die Elektrolyte, d. h. Salze, Säuren und Basen, die in ihre elektrisch geladenen Ionen gespalten sind (Arrhenius). Die Lösungen dieser Stoffe leiten elektrolytisch, und die Art der Leitung ist im Kapitel Elektrochemie besprochen

(S. 356). Wie schon erwähnt, steht die Fähigkeit des Lösungsmittels, Stoffe elektrolytisch zu lösen, wie es scheint in nahem Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante und durch sie mit den übrigen Zustandseigenschaften des Lösungsmittels. Je größer die Dielektrizitätskonstante ist, um so stärker ist cet. par. der Grad der elektrolytischen Dissoziation (Nernst). Im übrigen aber hängt der Grad der elektrolytischen Dissoziation weitgehend von der chemischen Natur des gelösten Stoffes ab (Ostwald 1889).

Während die Salze meist recht weitgehend in ihre elektrisch geladenen Bestandteile, die Ionen, gespalten sind, und nur die Wertigkeit des positiven Ions und negativen Ions eine sekundäre Rolle spielt insofern, als die Ionenspaltung um so geringer ist, je größer die Wertigkeit der beiden Bestandteile ist, spielt bei Säuren und Basen dagegen die spezielle Natur des Säureions resp. Basenions eine vorwiegende Rolle. Von chemischem Interesse ist diese Angelegenheit insofern, als die typischen Säure- und Baseneigenschaften in naher Beziehung zum Grade der elektrolytischen Dissoziation stehen.

In der anorganischen Chemie haben sich allgemeine Regelmäßigkeiten nicht so klar herausgestellt, wie in der organischen Chemie, wo das Vergleichsmaterial unverhältnismäßig reichhaltiger ist. Es hat sich in allgemeinen Zügen herausgestellt, daß die Häufung von negativen Gruppen im Säureion, wie Chlor, Brom, Jod, NO_2 (= Nitrogruppe), Sauerstoff, den Säurecharakter verstärkt, d. h. den Dissoziationsgrad vergrößert, daß dagegen der Eintritt von positiven Gruppen, in erster Linie der Amidogruppe NH_2, den Säurecharakter schwächt, d. h. die Dissoziation verringert.

Diffusion. Der Akt der Verbreitung eines gelösten Stoffes in dem ihm zur Verfügung stehenden Lösungsmittel erfolgt durch die Diffusion, die man sich als ein Durchdringen der Moleküle des gelösten Stoffes zwischen den Molekülen des Lösungsmittels vorstellen kann. Für die Geschwindigkeit dieses Durchdringens, bezogen auf gleiche treibende Kraft, d. h. gleiches Gefälle des osmotischen Druckes, haben sich einige allgemeine Beziehungen ergeben, die wiederum aber nur angenäherten Charakter haben. Die Geschwindigkeit ist um so größer, je weniger zäh das Lösungsmittel ist; sie ist der Zähigkeit des Lösungsmittels, die ihrerseits mit den kritischen Größen in Beziehung steht (Kammerlingh Onnes 1894), wie es scheint, direkt umgekehrt proportional. Sie ist andererseits um so größer, je kleiner das Molekulargewicht des diffundierenden Stoffes ist. Als erste Annäherung ist gefunden worden, daß sie in „normalen Lösungen" proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist (Thovert 1902).

Elektrolytische Beweglichkeit. Die elektrische Leitfähigkeit von gelösten Elektrolyten hängt nun, wie im Kapitel Elektrochemie auseinandergesetzt ist, sowohl von der Anzahl der freien Ionen, d. h. von der Gesamtkonzentration und dem Dissoziationsgrad ab wie auch von der spezifischen Beweglichkeit der Ionen. Man dürfte erwarten, daß diese spezifische Beweglichkeit ebenso wie bei Nichtelektrolyten in einfacher Beziehung zu dem Molekulargewicht der einzelnen Ionengattungen steht. In der Tat ist die Beweglichkeit der leichtesten Ionen, des Wasserstoffions und des Hydroxylions, die bei weitem größte. Für die übrigen Ionen aber

gilt diese Beziehung so gut wie gar nicht mehr, und man hat hieraus sowie aus einer ganzen Anzahl anderer Erscheinungen geschlossen, daß die Ionen wenigstens in wäßrigen Lösungen weitgehend mit Wassermolekülen zu größeren Komplexen mit entsprechend größerem Molekulargewicht verbunden sind.

Es würde zu weit führen, alle Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der gelösten Stoffe hier zu besprechen, um so mehr, als zwar viele Andeutungen von Beziehungen, aber nur wenige ganz klare allgemeine Sätze sich ergeben haben. Das allgemeine Schema dieser Beziehungen ist immer wieder in erster Annäherung ein additives, über das sich aber meist in sehr erheblichem Maße die „konstitutiven" chemischen Einflüsse lagern.

Fällung von Kolloiden.

Auch in der Kolloidchemie haben sich bisher nur wenige allgemeingültige Beziehungen finden lassen. Es sei daher nur auf eine einzige hingewiesen. Die gelösten — richtiger suspendierten — Kolloide lassen sich je nach ihrem Verhalten gegenüber dem elektrischen Strom in positive und negative einteilen. Durch zugesetzte Elektrolyte werden die kolloidalen Lösungen ausgeflockt: das Kolloid fällt aus; und zwar wirken bei negativen Kolloiden in erster Linie positive Ionen, bei positiven Kolloiden negative Ionen ausflockend. Von chemischem Interesse ist hierbei, daß die ausflockende Kraft der Ionen in engem Zusammenhang mit ihrer Wertigkeit — einer chemischen Eigenschaft — steht: Je höher die Wertigkeit, um so geringere Ionenkonzentrationen bewirken die Ausflockung.

Zukünftige Wege. Überblicken wir das ganze im obigen in flüchtigen Zügen skizzierte Gebiet der Wechselbeziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, so zeigt sich, daß nur wenige dieser Beziehungen streng und allgemein gültig sind und so den Namen von Naturgesetzen verdienen. In den meisten anderen Fällen handelt es sich um mehr qualitative, oder höchstens angenähert quantitative Beziehungen, von beschänktem Anwendungsgebiet, deren zahlreiche Ausnahmen in den meisten Fällen noch nicht aufgeklärt, d. h. in ein System gebracht sind. Wir sind also zurzeit noch weit davon entfernt, eine allgemeine Theorie dieser Wechselbeziehungen zu haben.

Es ist nahezu gewiß, daß die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität, Elektrik und Strahlungserscheinungen weitgehend neues Material zur Klärung und Ordnung des hier besprochenen Gebietes beibringen werden, da sie uns Einblicke in den Bau und die Natur der Moleküle und Atome versprechen. Nicht unmöglich ist es aber, daß dann manches heute als streng und allgemein geltendes „Gesetz" dieses Charakters entkleidet werden wird.

Literatur.

Zum näheren Studium sei auf folgende Lehrbücher hingewiesen, in denen sich weitgehende Angaben der Originalliteratur finden. Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (speziell Heft 2). — W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, und Ausführliches Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I. — Nernst, Theoretische Chemie. — Bezüglich Oberflächenspannung, Kompressibilität und Kolloidchemie: Freundlich, Kapillarchemie.

II. TEIL.

VERWANDTSCHAFTSLEHRE UND THERMOCHEMIE.

Von W. Nernst in Berlin.

Allgemeines.

1. Allgemeine Einleitung. Offenbar ist das wichtigste Problem für eine Erklärung der chemischen Wechselwirkung die Frage nach der Natur der Kräfte, die bei den häufig mit gewaltigen Energieänderungen begleiteten chemischen Prozessen in Erscheinung treten; eng damit zusammen hängt natürlich die Frage nach dem Wirkungsgesetz dieser Kräfte, d. h. die Frage, wie sich die gegenseitige Wechselwirkung zweier chemisch miteinander reagierender Atome mit ihrer Entfernung ändert.

Allein diese Probleme scheinen sämtlich von ihrer Lösung noch weit entfernt; der Grund ist offenbar darin zu erblicken, daß man mit den einzelnen Atomen keine Messungen anstellen kann, vielmehr bei jedem chemischen Prozeß es mit einer Unzahl derartiger Elementarwirkungen zu tun hat. Demgemäß sind die auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate mehr statistischer Natur, d. h. die uns bekannten Gesetze beziehen sich fast sämtlich auf Reaktionen einer großen Anzahl von Atomen oder Molekülen und geben das mittlere Verhalten derselben an. Eng damit zusammen hängt der Umstand, daß die Mehrzahl dieser Gesetze nicht durch spezielle molekulartheoretische Betrachtungen, sondern vielmehr durch Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Prinzipien gewonnen worden sind.

Was die Natur der chemischen Kräfte anlangt, so scheint es, als ob man hier zwischen zwei wesentlich verschiedenen Kraftäußerungen zu unterscheiden hat, nämlich zwischen solchen nichtpolaren Charakters und solchen polaren Charakters; in der Entwicklung der Chemie hat sich dies dadurch bemerkbar gemacht, daß man sich bisweilen mehr der unitarischen, bisweilen mehr der dualistischen Betrachtungsweise zuwandte.

Verbindungen zwischen zwei gleichartigen Atomen, wie H_2, O_2, Cl_2, die, wie etwa beim N_2, sogar ungeheuer stabil und fest sein können, wird man wohl nur gezwungen durch polare Kräfte erklären können; wir werden hier wohl anzunehmen haben, daß mindestens im Endeffekt Kräfte nichtpolaren Charakters auftreten; dasselbe gilt wahrscheinlich für die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen, z. B. für die Kohlenwasserstoffe und zahlreiche ähnliche Fälle.

Kräfte polaren Charakters haben wir offenbar bei der Salzbildung anzunehmen, bei denen schon Berzelius von einem elektrochemischen Dualismus

sprach und bei denen wir dem Metalle eine positive, dem Metalloid eine negative Ladung zuschreiben.

Die Physik hat uns in der Gravitation eine Kraft nichtpolaren Charakters, in der elektrostatischen Anziehung eine solche polaren Charakters kennen gelehrt. Niemand bezweifelt gegenwärtig, daß bei vielen chemischen Prozessen elektrische Kräfte eine wichtige Rolle spielen, und man wird sie wohl mit den oben erwähnten polaren chemischen Wechselwirkungen im wesentlichen identifizieren dürfen; über die Natur der nichtpolaren chemischen Kräfte aber sind wir im Dunkeln. An eine Identifizierung mit der Gravitation wird man nicht denken können, wohl aber vermuten dürfen, daß sie wesensgleich sind mit denjenigen Kräften, die in der Kohäsion, in erster Linie also in der Kristallbildung zum Ausdruck kommen.

Sehr zahlreich, aber fast ohne jeden Erfolg, sind die Versuche, den chemischen Prozeß als verursacht durch eine Attraktionswirkung zwischen den betreffenden Atomen zu behandeln, wobei man also die Prinzipien der sogenannten Potentialtheorie zu Hilfe zog. Es muß aber betont werden, daß diese Betrachtungsweise streng genommen nur beim absoluten Nullpunkt, bei dem wir die Atome als ruhend annehmen dürfen, zulässig ist; unter gewöhnlichen Umständen besitzen die Atome stets eine Wärmebewegung. Und da bei chemischen Prozessen die Energie dieser Wärmebewegung sich in der Regel ändern wird, so tritt ein neues Moment auf, das die gewöhnliche Potentialtheorie, die mit ruhenden Massenpunkten operiert, nicht berücksichtigt, und es können daher die Resultate der Rechnung erheblich fehlerhaft werden.

Auf eine historische Darstellung der vielen Versuche, über die Natur der chemischen Kräfte zu speziellen Vorstellungen zu gelangen, kann hier verzichtet werden, weil, wie oben bemerkt, sichere Erfolge auf diesem Gebiete bisher nicht erzielt wurden. Hingegen wollen wir eine kurze Übersicht über die Auffindung der oben erwähnten allgemeineren Gesetze geben, die sich für die chemische Forschung als im hohen Maße fruchtbar erwiesen haben.

2. Historische Entwicklung. Das Grundgesetz der modernen Verwandtschaftslehre, das sogenannte Gesetz der chemischen Massenwirkung, wurde in qualitativer Form bereits 1801 von Berthollet ausgesprochen, der den Begriff des chemischen Gleichgewichtes in die Wissenschaft eingeführt hat. Die exakte Formulierung des Gesetzes der Massenwirkung verdankt man dem norwegischen Forscher Guldberg (1867), der auch im Verein mit Waage eine Anzahl Versuche zur Prüfung seiner Formeln anstellte. 1873 wurde das gleiche Gesetz, das anfänglich kaum Beachtung fand, von Jellet neu aufgefunden und durch experimentell vortrefflich durchgeführte Arbeiten bestätigt. Im letzten Jahrzehnt des verflossenen Jahrhunderts wurde das Gesetz der Massenwirkung durch Aufstellung der Gesetze für die Beteiligung des Lösungsmittels an chemischen Reaktionen und für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, besonders aber durch die Erkenntnis erweitert, daß das

Historische Entwicklung.

erwähnte Gesetz auch auf Ionen (speziell in wäßriger Lösung) gerade ebenso wie auf gewöhnliche Moleküle anzuwenden sei.

Die Anwendung des sogenannten ersten Wärmesatzes, des Prinzips von der Erhaltung der Energie, auf chemische Prozesse führte zur Entwicklung der Thermochemie, die hauptsächlich durch die Arbeiten von Heß (1840) begründet und später von Thomson in Kopenhagen und Berthelot in Paris experimentell in sehr vollkommener Weise ausgebaut wurde. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes erfolgte 1871 zuerst durch A. Horstmann, später durch J. W. Gibbs, Helmholtz, Le Chatelier, Boltzmann u. a., in neuester Zeit hauptsächlich durch Planck.

Für die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen und chemischer Affinität stellte Berthelot (1867) ein Prinzip auf, wonach jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe führen sollte, die die meiste Wärme entwickeln; doch zeigten Horstmann, Helmholtz, Le Chatelier u. a. die Unrichtigkeit dieses Satzes. Erst in neuester Zeit scheint es gelungen zu sein, ein neues thermodynamisches Prinzip zu finden, mit Hilfe dessen man aus der Wärmeentwicklung und den spezifischen Wärmen der reagierenden Komponenten die chemische Affinität berechnen kann.

Massenwirkungsgesetz.

3. Gesetz der chemischen Massenwirkung. Wenn wir eine Reaktion in einem homogenen Systeme, etwa in einem Gase oder in einer verdünnten Lösung betrachten, so kann die Reaktion niemals absolut bis zum Ende vor sich gehen, vielmehr macht sie stets Halt, bevor die reagierenden Bestandteile gänzlich aufgebraucht sind. Wenn also zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) zu Wasserdampf sich vereinigen, so muß immer etwas unverbranntes Knallgas zurückbleiben; wenn man eine Säure mit einer Basis neutralisiert, so ist die Neutralisation niemals vollständig. Möglich wäre dies nur bei unendlich großer Affinität, die in der Natur niemals vorkommt, wenn auch bei starken Affinitäten, wie zum Beispiel gerade in den erwähnten Fällen, praktisch die Reaktion quantitativ verläuft und die unverbundenen Mengen außerordentlich klein bleiben.

Der Endzustand, der sich in dem betrachteten chemischen System einstellt, gleichgültig ob er von der einen Seite oder von der anderen Seite aus erreicht wird, entspricht dem chemischen Gleichgewicht; nur muß man sich davor hüten, lediglich daraus auf die Erreichung eines Gleichgewichts zu schließen, daß in dem betrachteten System keine Veränderungen mehr sich abspielen, weil ein solcher Zustand sich auch bei sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit einstellen kann. So hat man beobachtet, daß bei Zimmertemperatur jahrelang Knallgas unverändert bleibt und keine irgendwie merklichen Mengen von Wasserdampf sich bilden; dieser Zustand entspricht aber keineswegs dem Gleichgewicht, welches im Gegenteil bei fast vollständiger Wasserbildung liegt, sondern erklärt sich einfach daraus, daß bei Zimmertemperatur die gegenseitige Einwirkungsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff ganz ungeheuer klein ist.

Ein Gleichgewicht stellt sich in einigen Stunden z. B. her, wenn wir in einem Glasballon Wasserstoff und Joddampf auf etwa 400 Grad erhitzen; es bildet sich dann Jodwasserstoff, doch keineswegs quantitativ, d. h. bis zum Aufbrauch der reagierenden Bestandteile: es bleiben vielmehr erhebliche Mengen von Wasserstoff und Jod nebeneinander in Freiheit. Wenn wir umgekehrt Jodwasserstoff erhitzen, so zerfällt er nicht quantitativ, sondern es bleibt ein gewisser Prozentsatz (bei 400 Grad etwa 79%) unzersetzt, wie lange man auch die Erhitzung fortsetzt. Daß man es hier mit einem richtigen Gleichgewicht zu tun hat, erkennt man schon daraus, daß, sowohl wenn man von Jodwasserstoff, wie wenn man von einem Gemenge von Wasserstoff und Joddampf ausgeht, die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich groß ist und allmählich bis auf Null heruntergeht, bis das Gleichgewicht erreicht ist, und daß der Endzustand derselbe ist, gleichgültig ob man ihn durch Bildung oder Zersetzung von Jodwasserstoff erreicht.

Im Sinne der kinetischen Anschauungen werden wir sämtliche Moleküle in fortwährender Bewegung begriffen uns vorstellen müssen: ständig werden die Moleküle aneinanderstoßen, und es wird daher zu einer chemischen Einwirkung kommen. Auch im Gleichgewichte werden also fortwährend Wassserstoff und Jod miteinander reagieren, um Jodwasserstoff zu bilden, und es wird auf der anderen Seite sich fortwährend Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff spalten. Das Gleichgewicht ist im Sinne dieser Anschauungen (Williamson 1851) also nicht dadurch charakterisiert, daß jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dadurch, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit gemäß der Gleichung

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ \qquad (1)$$

im Sinne von links nach rechts ebenso groß ist, wie im Sinne von rechts nach links.

Es gelingt auf Grund dieser Vorstellung, einen einfachen Ausdruck für die Geschwindigkeit v_1 aufzustellen, mit der Wasserstoff und Jod aufeinander einwirken; man setzt diese einfach der Zahl der Zusammenstöße zwischen den reagierenden Molekülgattungen proportional und findet so, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs dem Produkt der Konzentrationen von Wasserstoff und Joddampf proportional ist. Umgekehrt ist die Zersetzungsgeschwindigkeit v_2 des Jodwasserstoffs in jedem Augenblick dem Quadrat seiner Konzentration proportional, weil zwei Moleküle Jodwasserstoff im Sinne der Gleichung (I) zusammenstoßen müssen. Somit findet man, daß die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit V gleich

$$V = v_1 - v_2 = k_1[H_2]\,[J_2] - k_2\,[HJ]^2$$

gesetzt werden kann, wobei wir unter einer Molekülgattung, eingeschlossen in eckige Klammern, ihre Konzentration verstehen wollen; k_1 und k_2 sind zwei Porportionalitätsfaktoren, die sogenannten Reaktionskoeffizienten.

Im Gleichgewicht sind die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten einander gleich, und die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist Null.

Wir finden daher als Gleichgewichtsbedingung $\frac{[H_2]\,[J_2]}{[HJ]^2} = \frac{k_2}{k_1} = K$, worin K den Gleichgewichtskoeffizienten bezeichnet. Allgemein gilt, wenn wir eine Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + \ldots \tag{2}$$

haben, die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{[A_1]^{n_1}\,[A_2]^{n_2}\ldots}{[A_1']^{n_1'}\ldots} = \frac{k_2}{k_1} = K, \tag{3}$$

während die Reaktionsgeschwindigkeit

$$V = k_1\,[A_1]^{n_1}\,[A_2]^{n_2}\ldots - k_2\,[A_1']^{n_1'}\ldots \tag{4}$$

beträgt. Die vorstehenden Gleichungen sind der Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung und liefern die Grundlage sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Beispiele. 4. Besprechung einiger Beispiele. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung wird am einfachsten klar werden, wenn wir es auf einige spezielle Fälle anwenden. Aus der oben abgeleiteten Gleichung $\frac{[H_2]\,[J_2]}{[HJ]^2} = K$ geht ohne weiteres hervor, daß die Jodwasserstoffbildung sich weitgehend, d. h. bis zum völligen Aufbrauch der reagierenden Bestandteile, abspielen muß, wenn viel Jod auf wenig Wasserstoff, oder viel Wasserstoff auf wenig Jod einwirkt; dieser deutliche Einfluß der Konzentration oder „der aktiven Masse" hat dem Gesetze den Namen gegeben.

Wenn wir hingegen die Konzentrationen sämtlicher Molekülgattungen in gleicher Weise, z. B. durch Kompression auf das n-fache steigern, so ändert sich der Wert des Ausdrucks auf der linken Seite vorstehender Gleichung nicht, es verschiebt sich daher auch nicht das Gleichgewicht. Allgemein wird dies gelten, wenn auf der linken Seite der Reaktionsgleichung ebensoviel Moleküle wie auf der rechten Seite der Gleichung sich befinden und wenn die Reaktion daher im Sinne des Gesetzes von Avogadro ohne Volumänderung sich abspielt. Übrigens gilt der Satz, daß der Druck auf ein chemisches Gleichgewicht ohne Einfluß ist, wenn die betreffende Reaktion bei konstant erhaltenem Drucke ohne Volumänderung sich abspielt, nicht nur für Gase, sondern ganz allgemein für jedes beliebige System (vgl. auch w. u.).

Viele Dissoziationserscheinungen, wie etwa

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2,$$
$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2,$$
$$J_2 = 2\,J$$

sind dadurch charakterisiert, daß die Reaktion unter einer Vergrößerung der Molekülzahl vor sich geht; in diesem Falle muß nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung durch Druckverminderung oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch Volumenzunahme die Dissoziation vergrößert werden, was die Erfahrung auch vollkommen bestätigt.

Ein weites Anwendungsgebiet eröffnete sich für das Gesetz der chemischen Massenwirkung, als durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation die

Konstitution der wäßrigen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen klargestellt wurde, und die Verschiebung des Gleichgewichts wird hier, wie es besonders bei den Indikatoren der Fall ist, besonders deutlich, wenn damit eine Veränderung der Farbe verbunden ist.

Nehmen an dem Gleichgewichte feste Stoffe teil, so folgt aus der Beobachtung, daß solche Stoffe eine bestimmte konstante Dampfspannung oder Löslichkeit bei konstanter Temperatur besitzen, der Satz, daß die Konzentration einer Molekülgattung, die in fester Form zugegen ist, so lange konstant bleibt, als der betreffende Stoff, wie man sich ausdrückt, als „Bodenkörper" vorhanden ist. Systeme, die aus mehreren in sich physikalisch und chemisch homogenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, bezeichnet man als „mehrphasig", wobei man unter „Phase" jeden derartigen homogenen Komplex versteht. Haben wir also ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Lösung, oder zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, die beliebig viel gelöste Substanzen enthalten können, so haben wir ein zweiphasiges System. Haben wir es mit verdünnten Lösungen zu tun, so gilt der Satz, daß die Konzentration der betreffenden Molekülgattung in der einen Phase proportional ihrer Konzentration in der anderen Phase ist (Verteilungssatz).

Überhaupt gelten die Formeln (3) und (4) streng genommen nur für verdünnte Lösungen und für nicht zu stark komprimierte Gase; aber wenn wir ein beliebiges Gemisch betrachten, so können wir uns vorstellen, daß daneben eine zweite Phase, gebildet vom Gasraum oder von einem anderen Lösungsmittel, damit in Berührung ist und daß sämtliche Molekülgattungen hier nur in außerordentlich geringer Konzentration vorhanden sind; auf das so gebildete System können wir dann das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden und auch die Konzentrationen in dem damit in Berührung befindlichen Gemisch berechnen, wenn wir die betreffenden Dampfspannungen oder Verteilungskoeffizienten kennen.

Gerade dasjenige Beispiel, an der Hand dessen zum ersten Mal von Berthelot und Péan de St. Gilles (1862) die Gesetze des chemischen Gleichgewichts erforscht wurden und auf welches später Guldberg das von ihm entdeckte Gesetz der Massenwirkung anwandte, war ein flüssiges Gemisch von vier verschiedenen Stoffen, die keineswegs nur in verdünnter Lösung sich befanden; es handelte sich nämlich um die Untersuchung der Reaktion

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} = \text{Ester} + \text{Wasser}$$
$$(\text{z. B. } C_2H_5OH + CH_3COOH = (CH_3COO)\,(C_2H_5) + H_2O),$$

die sich durch Titration bei Zimmertemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, gut bestimmen ließ. Daß in diesem Gemisch sich die Gleichung $\frac{[\text{Alkohol}]\,[\text{Säure}]}{[\text{Ester}]\,[\text{Wasser}]}$ gut bestätigt zeigte, erklärt sich wohl daraus, daß im Gemische die Dampfspannungen aller vier Molekülgattungen nahe ihrer Konzentration proportional sind.

Die Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes läßt sich, wenn bei Zimmertemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, am einfachsten durch die chemische Analyse ausführen; andernfalls muß man mit Hilfe irgend einer physikalischen Eigenschaft die Konzentration einer Molekülgattung im Gleichgewicht ermitteln, ohne daß man das System selber verändert. Bei gasförmigen Systemen ist die Messung des Druckes der einfachste Weg, wenn die Reaktion mit einer Volumänderung verläuft; bei Lösungen benutzt man Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, optische Aktivität, Lichtabsorption usw.

Bei heterogenen Systemen läßt sich die Bestimmung des Gleichgewichtes sehr häufig durch eine Druckmessung ausführen; so entspricht bei der Dissoziation $CaCO_3 = CaO + CO_2$ jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck der Kohlensäure, und durch die Bestimmung dieser Druckkurve ist man dann völlig über die betreffende Reaktion orientiert.

Die bisher besprochenen Beispiele bezogen sich alle auf die chemische Statik; das Gesetz der Massenwirkung liefert aber auch gleichzeitig das Gesetz des Reaktionsverlaufs von solchen Reaktionen, die bei konstant erhaltener Temperatur verlaufen. Gerade die oben besprochene Esterbildung liefert hierfür ein gutes Beispiel; bezeichnen wir zur Zeit $t = o$ die Mengen von Alkohol, Essigsäure, Ester und Wasser mit a, b, c, d und möge nach der Zeit t die Menge x sich umgesetzt haben, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 (c + x) (d + x)$, die sehr gut mit den Messungen übereinstimmt.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktion praktisch bis zu Ende vor sich geht, wenn also die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit wegen Kleinheit des Koeffizienten k_2 stets nur so minimale Werte annimmt, daß man sie vernachlässigen kann. Dies ist der Fall bei dem zuerst eingehend untersuchten Beispiel, nämlich der Inversion des Rohrzuckers, die bei Gegenwart von Säuren oder richtiger von Wasserstoffionen mit merklicher Geschwindigkeit sich abspielt. Und zwar ist hier einfach in jedem Augenblick die Inversionsgeschwindigkeit $V = \frac{dx}{dt} = k (a - x)$, worin wiederum a die zur Zeit $t = o$ vorhandene Zuckermenge und x die zur Zeit t umgesetzte Menge bedeuten. Das Integral dieser Gleichung liefert mit Berücksichtigung der Anfangsbedingung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a - x}{a}$; bei der Prüfung hat sich in der Tat k so lange als vollkommen konstant erwiesen, als die Konzentration der Wasserstoffionen nicht geändert wird.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat auf mancherlei Prozesse der chemischen Kinetik ähnlich wie auf die der chemischen Statik neues Licht geworfen; die Verseifung eines Esters durch Basen schrieb man früher z. B. $(CH_3COO)(C_2H_5) + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$, und es war danach zu erwarten, daß jede Basis ihren spezifischen Einfluß ausübt. Im Sinne der Dissoziationstheorie spielt sich der Prozeß aber im Sinne der Gleichung

$$(CH_3COO)\,(C_2H_5) + \overline{OH} = CH_3\overline{COO} + C_2H_5OH$$

ab und es folgt daraus, daß eine Basis um so schneller verseifen muß, je mehr Hydroxylionen sie enthält, was die Erfahrung vollständig bestätigt hat.

5. Stärke der Säuren und Basen; Löslichkeit von Salzen. Auf diesem Wege ist zugleich allgemein ein wichtiges Problem gelöst worden, nämlich die Frage nach der Stärke der Säuren und Basen. Alle Säuren sind dadurch charakterisiert, daß sie Wasserstoffionen enthalten, alle Basen dadurch, daß sie bei der Dissoziation Hydroxylionen liefern. Nach dem Gesetze der Massenwirkung werden also alle spezifisch sauren oder spezifisch basischen Eigenschaften um so stärker ausgeübt werden, je größer die Konzentration der Wasserstoffionen oder Hydroxylionen ist. Dementsprechend ist ceteris paribus eine Säure um so stärker, je größer ihre elektrolytische Dissoziation ist, und dasselbe gilt von den Basen. Stärke der Säuren.

Das Wasser selber ist, allerdings nur in ganz geringer Menge, im Sinne der Gleichung $H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$ dissoziiert; daraus folgt, daß, wenn wir eine Säure und eine Basis in wäßriger Lösung zusammenbringen, die Wasserbildung aus Wasserstoff und Hydroxylionen so gut wie quantitativ sich abspielen muß; dies ist die Theorie des wohlbekannten Neutralisationsprozesses.

Auf verschiedenen Wegen hat man übereinstimmend gefunden, daß bei Zimmertemperatur reines Wasser, Wasserstoffionen und Hydroxylionen je in der Konzentration nahe 10^{-7} Mol pro Liter enthält; Wasser ist also zugleich eine Säure, wie eine Basis, beides aber entsprechend nur in äußerst schwachem Maße. Wenden wir das Gesetz der Massenwirkung auf die obige Reaktionsgleichung an, so haben wir zu beachten, daß in verdünnter Lösung die Konzentration des Wassers praktisch konstant bleibt, und wir finden daher, $[\overset{+}{H}] \cdot [\overset{-}{OH}] = \text{const} = 10^{-14}$; haben wir eine normale Säurelösung, so ist darin die Konzentrationen der Wasserstoffionen (vorausgesetzt daß es sich um eine starke Säure handelt) nahe gleich eins und es wird die Konzentration der Hydroxylionen nahe gleich 10^{-14}, also ganz ungeheuer klein. Trotzdem ist diese sehr kleine Konzentration unter Umständen maßgebend für das Verhalten der Lösung; insbesondere wird die hydrolytische Spaltung von Salzen und auch die elektromotorische Kraft gewisser galvanischer Elemente durch diese, wenn auch noch so kleinen, Konzentrationen bestimmt.

Auf außerordentlich kleine Ionenkonzentrationen stößt man übrigens auch in der Theorie der Löslichkeit von Salzen und ihrer Beeinflussung durch Zusatz anderer Salze. Betrachten wir etwa das Gleichgewicht zwischen festem Chlorsilber und seiner gesättigten wäßrigen Lösung $AgCl = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}$, so liefert das Gesetz der chemischen Massenwirkung bei konstanter Temperatur: $[\overset{+}{Ag}]\,[\overset{-}{Cl}] = \text{const}$. Die Löslichkeit des Chlorsilbers, d. h. die Konzentration im mit festem Chlorsilber im Gleichgewicht befindlichen Wasser, beträgt nahe Löslichkeit.

10^{-5}; es ist der Wert des obigen Ionenproduktes also 10^{-10}; diese Zahl gibt zugleich die Konzentration der Silberionen an, wenn man Chlorsilber mit einer bezüglich der Chlorionen normalen wäßrigen Lösung schüttelt; zu noch viel kleineren Werten gelangt man in den entsprechenden Fällen bei dem viel schwerer löslichen Bromsilber oder gar Jodsilber, und auch hier sind diese kleineren Konzentrationen für manche Eigenschaften der Lösung, z. B. auch für ihr elektromotorisches Verhalten, maßgebend.

Behandeln wir festes Chlorsilber mit irgend einer Substanz, die Silberionen addiert, z. B. einer Ammoniaklösung oder der Lösung eines Cyanids, so muß so viel Chlorsilber in Lösung gehen, bis das Ionenprodukt wieder den Normalwert erreicht hat. — Die vorstehenden Betrachtungen enthalten zugleich die Theorie der Bildung und Auflösung von Niederschlägen, die speziell für die analytische Chemie von größter Bedeutung ist.

Erster Wärmesatz.

6. Anwendung des ersten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Eine wichtige Äußerung der chemischen Verwandtschaft besteht in der Wärmeentwicklung, die man stets beobachtet, wenn starke chemische Kräfte ins Spiel treten, wie ja auch z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die wichtigste Kraftquelle für die Industrie liefert. Die Untersuchung dieser Wärmeerscheinungen ist der Gegenstand der Thermochemie.

Bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange können wir folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme; 2. Leistung äußerer Arbeit; 3. Änderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme q vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit A gleich der Abnahme der inneren Energie U des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, daß man das Gefäß, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwertes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Überwindung des Atmosphärendruckes; sie ergibt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und läßt sich durch Multiplikation mit 24,19 auf cal. reduzieren.

So beobachtet man z. B., daß bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,4 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20^0 34 200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äußere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei 0^0 22,41, bei der absoluten Temperatur T somit $22{,}41 \frac{T}{273}$ Liter einnimmt, so beträgt die vom Systeme ge-

leistete äußere Arbeit $22{,}41 \frac{T}{273} = 0{,}0821\ T$ Literatmosphären oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,19 cal. ist, 1,985 T oder rund 2 T cal. Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von $2\ (273 + 20) = 586$ cal. gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werten der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besaß, beträgt somit: $U = 34\,200 + 586 = 34\,786$ cal.

Man ersieht aus diesem Beispiele, daß selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion sehr bedeutend, die geleistete äußere Arbeit nur die Rolle einer Korrektionsgröße spielt, und daß sie in den Fällen, wo die reagierenden und entstehenden Stoffe sämtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Größenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich außer acht gelassen werden kann.

Thermochemische Bezeichnungsweise

Zur Abkürzung benutzt man als Bezeichnungsweise z. B.

$$(\mathrm{HCl\ aq.}) + (\mathrm{NaOH\ aq.}) - (\mathrm{NaCl\ aq.}) = 13\,700;$$

die Gleichung besagt also, daß bei der Neutralisation eines Äquivalentes Salzsäure durch ein Äquivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte Neutralisationswärme.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen noch weiter abzukürzen, in denen aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne weiteres zu ersehen ist. Man drückt in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch aus, daß man die Formeln der reagierenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschließt. So schreibt man z. B. für $(S) + (O_2) - (SO_2) = 71\,080$

kürzer $(S,\ O_2) = 71\,080;$

für $(\mathrm{HCl\ aq.}) + (\mathrm{NaOH\ aq.}) - (\mathrm{NaCl\ aq.}) = 13\,700$

kürzer $(\mathrm{HCl\ aq.},\ \mathrm{NaOH\ aq.}) = 13\,700$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B. $-(\mathrm{HCl\ aq.},\ \mathrm{NaOH\ aq.})$ die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wäßrigen Lösung von Chlornatrium in eine wäßrige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbiert werden würde (13 700 cal.).

Gleichbedeutend mit der Schreibweise $(A) + (B) - (AB) = U$ ist natürlich $(A) + (B) = (AB) + U$; da die thermochemischen Gleichungen einfach Summen von Energiegrößen darstellen, so dürfen wir mit ihnen die gewöhnlichen algebraischen Transformationen vornehmen; subtrahieren wir z. B. von der obenstehenden Gleichung die folgende $(A) + (C) = (AC) + U'$, so resultiert als unmittelbare Folge der beiden vorstehenden Formeln

$$(B) + (AC) = (AB) + (C) + U - U';$$

dieser letzteren Gleichung entnehmen wir das Resultat, daß der Substitution von B anstatt von C in der Verbindung AC eine Wärmetönung von $U - U'$ entspricht.

Die Werte von (A) selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des Mols eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer Vorstellung ihrer Größe führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschließlich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur T $\frac{M}{2}u^2 = 2{,}98\ T$ cal. betragen. Allein die Kenntnis der gesamten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu tun haben, zu deren Kenntnis uns die thermochemische Messung führt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man der Bequemlichkeit wegen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B. $(H_2, O) = 67\,520$ nicht die uns gänzlich unbekannte Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasserstoff. Es ist aber zweifellos richtiger, $(2\,H_2, O_2) = 2 \times 67\,520$ zu schreiben, wenn auch ein Irrtum in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen ist.

Gesetz der konstanten Wärmesummen.

Eine unmittelbare Konsequenz des Prinzips der Erhaltung der Energie ist das Gesetz der konstanten Wärmesummen. Lassen wir nämlich ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schließlich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muß die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endresultate, so muß hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muß die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel: wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak (NH_3), 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl) und einer großen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich voneinander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden läßt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man anderseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbieren läßt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betrugen:

Erster Weg	Zweiter Weg
$(NH_3, HCl) = +\ 42\,100$ cal.	$(NH_3, aq.) = +\ 8400$ cal.
$(NH_4Cl, aq.) = -\ 3900$ „	$(HCl, aq.) = +\ 17\,300$ „
	$(NH_3, aq., HCl\ aq.) = +\ 12\,300$ „
$(NH_3, HCl, aq.) = +\ 38\,200$ cal.	$(NH_3, HCl, aq.) = +\ 38\,000$ cal.

In der Tat ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz außerordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, daß die Reaktion sich leicht hervorrufen läßt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu große Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhilfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Überführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen läßt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewert der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in einem Kalorimeter die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verbrannt wurden, ergab sich für

		Diff.
amorphe Kohle	97 650	2840
Graphit	94 810	500
Diamant	94 310	

es würden somit beim Übergange von 12 g Holzkohle in Graphit 2840, beim Übergang von 12 g Graphit in Diamant 500 cal. entwickelt werden. Auf dem gleichen Wege läßt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerte ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme (CO_2, H_2O usw.) übergeführt wird. Die Energiedifferenz von (H_2, J_2) und 2 (HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äußerst langsam und träge miteinander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisieren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper H_2O, KOH und Cl_2 von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäß einzeln gut meßbar ist. In der Tat hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

Einige thermochemische Daten.

Um schließlich einen Begriff von der Größe der Wärmeentwicklung zu geben, sei folgende Tabelle mitgeteilt; in der dritten Kolumne befinden sich nähere Angaben, wenigstens in den Fällen, in welchen Zweifel entstehen können, auf welchen Aggregatzustand oder auf welche Modifikation sich die betreffende chemische Reaktion bezieht.

Reaktion	Wärmetönung	Bemerkung
$2\,H + O = H_2O$	+ 67 520 cal.	Flüssiges Wasser
$C + 2\,O = CO_2$	+ 94 300 „	Diamant
$C + O = CO$	+ 26 600 „	Diamant
$S + 2\,O = SO_2$	+ 71 080 „	Rhombischer Schwefel
$H + F = HF$	+ 38 600 „	Gasf. Fluor
$H + Cl = HCl$	+ 22 000 „	Gasf. Chlor
$H + Br = HBr$	+ 8 400 „	Fl. Brom
$H + J = HJ$	— 6 100 „	Festes Jod
$N + 3\,H = NH_3$	+ 12 000 „	—
$N + O = NO$	— 21 600 „	—
$N + 2\,O = NO_2$	— 7 700 „	Dissoziiertes Stickstoffdioxyd
$2\,N + 4\,O = N_2O_4$	— 2 600 „	Bimolekulares Stickstoffdioxyd
$K + F = KF$	+ 109 500 „	—
$K + Cl = KCl$	+ 105 600 „	—
$K + Br = KBr$	+ 95 300 „	—
$K + J = KJ$	+ 80 100 „	—

In der vorstehenden Tabelle kommt die starke Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff und zum Kohlenstoff, des Fluors zum Kalium usw. zum deutlichen Ausdrucke. Die Abnahme der Affinität der Halogene zum Wasserstoff in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod äußert sich in der abnehmenden Bildungswärme der Halogenwasserstoffsäuren. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist sogar negativ, doch ist hierbei zu beachten, daß es sich hier um die Bildungswärme aus Wasserstoff und festem Jod handelt. Rechnet man die Zahl auf Joddampf um, berücksichtigt also die Sublimationswärme des festen Jodes, die pro Mol ($J_2 = 2 \cdot 127$ g) nahe 15 000 cal. beträgt, so folgt für Jodwasserstoff die Bildungswärme + 1400 cal.

Das Beispiel des Stickoxyds NO lehrt, daß es aber auch Verbindungen gibt, die aus den Elementen unter starker Wärmeabsorption sich bilden. Wenn eine solche Verbindung, wie man es z. B. beim Acetylen (C_2H_2) beobachten kann, unter gewissen Bedingungen rasch in die Elemente zerfällt, so wird umgekehrt eine große Wärmemenge frei, die zur starken Erhitzung und Drucksteigerung führt. Ein solcher Vorgang kann dann ebenso explosiv wirken, wie z. B. die Bildung von Wasserdampf aus Knallgas.

Aus den thermochemischen Daten kann man sowohl die Maximaltemperaturen von Flammen, wie auch die Maximaltemperatur berechnen, die sich bei der Entzündung in einem geschlossenen Volumen, etwa in der Explosionskammer eines Gasmotors, herstellt; im ersteren Falle benötigt man außerdem noch der Kenntnis der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte bei konstantem Drucke, im zweiten Falle bei konstantem Volumen.

7. Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Temperatursteigerung wird ganz allgemein die chemische Reaktionsgeschwindigkeit stark vergrößert. Meistens genügt schon eine Erwärmung um 10°, um sie auf das Doppelte bis Dreifache zu bringen. Man kann dies auch so ausdrücken, daß die Koeffizienten k_1 und k_2 in Gleich. 4 S. 282 mit der Temperatur rasch anwachsen. Reaktionsgeschwindigkeit.

Knallgas verwandelt sich bei 500° langsam in Wasserdampf, bei 1500° geht die gegenseitige Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff mit ungeheuer großer Geschwindigkeit vor sich, während sie bei Zimmertemperatur auf einen äußerst kleinen, unmeßbaren Betrag gesunken ist.

Es wird nun auch leicht verständlich, wie die durch den chemischen Umsatz entwickelte oder absorbierte Wärme auf seine Geschwindigkeit einwirken muß. Betrachten wir zunächst den Fall, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwicklung von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrößert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäß eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem außerordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, daß diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen, insbesondere häufig bei Gasgemischen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon oben auseinandergesetzt, mit der allergrößten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäß bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmeßbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600°; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Größe, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase außerordentlich beschleunigt, so daß eine Entflammung oder Verpuffung des Systems erfolgen kann.

Es ist nun aber keineswegs nötig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Größe, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine

höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäß die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passieren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt, als neue erzeugt, und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Größe fällt, oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist groß genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten, und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muß, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur"; ihr Wert ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine große Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und außerdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schießpulvers u. dgl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufs, und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er anfänglich vor sich geht. Das Phänomen der von dem betreffenden Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. a. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, daß Schießpulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte fähig sind, erklärt sich eben daraus, daß die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und sich beschleunigt, im zweiten hingegen sich durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

Übrigens können auch Elemente einer Umwandlung unter starker Wärmeentwicklung fähig sein; so ist daher z. B. flüssiges Ozon ein heftiger Explosivstoff, weil die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff im Sinne der Gleichung $2\,O_3 = 3\,O_2$ rasch und unter starker Wärmeerzeugung sich abspielt, nachdem sie in einem Punkte durch irgend einen Umstand ausgelöst worden ist.

Zweiter Wärmesatz.

8. Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse. Die Anwendung des zweiten Wärmesatzes bietet dem Verständnis erfahrungsgemäß erheblich größere Schwierigkeiten, als die des ersten, so daß es zu viel Raum einnehmen würde, falls hier eine vollständige Beweisführung erstrebt werden sollte; wir müssen uns mit der Mitteilung der wichtigsten Sätze auf diesem Gebiete begnügen.

Wenn wir irgend einen Prozeß isotherm und reversibel leiten, so kann dabei, vorausgesetzt, daß er sich ohne Zufuhr fremder Energie von selbst abspielt, eine gewisse maximale äußere Arbeit gewonnen werden. Handelt es sich um einen chemischen Prozeß, so ist diese maximale Arbeit offenbar das Maß der chemischen Affinität, und so liefert uns der zweite Wärmesatz eine Methode zur quantitativen Messung dieser Größen. Da letztere eindeutig bestimmt ist, so muß man immer zu demselben Werte gelangen, gleichgültig, in welcher Weise, ob z. B. durch isotherme Destillation, durch Elektrolyse, durch osmotische Prozesse oder sonst irgendwie die Reaktion isotherm und reversibel geleitet wird. Durch diese Betrachtungsweise sind zahlreiche Größen miteinander in Beziehung gesetzt worden, zwischen denen man einen Zusammenhang früher nie vermutet hatte.

Zwischen der thermochemisch gemessenen Wärmetönung U, der maximalen Arbeit A, ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{dA}{dT}$ und der absoluten Temperatur T findet folgende fundamentale Beziehung statt, die sämtliche Anwendungen des zweiten Wärmesatzes in sich enthält:

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \qquad (5)$$

Wir wollen nunmehr dazu übergehen, die wichtigsten Anwendungen dieser Gleichung zu besprechen, und zwar zunächst auf Reaktionen, die zwischen lauter chemisch reinen festen oder flüssigen Stoffen sich abspielen; sodann wollen wir auf Vorgänge im Gasraum oder in verdünnter Lösung eingehen.

Die einfachste Reaktion der ersten Art ist die Umwandlung einer Modifikation in eine andere, z. B. von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel. Bezeichnet p_1 den Dampfdruck der einen, p_2 den Dampfdruck der zweiten Modifikation, so beträgt die bei der Umwandlung zu gewinnende maximale Arbeit (R = Gaskonstante) $A = RT\ln\frac{p_1}{p_2}$.

Schneiden sich die beiden Dampfdruckkurven, was übrigens keineswegs immer der Fall zu sein braucht, so gibt es einen Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewichte sich befinden. Bei dem oben erwähnten Beispiel liegt diese Temperatur bei 95,4°, und man beobachtet dementsprechend, daß unterhalb dieser sogenannten „Umwandlungstemperatur" der monosymmetrische in den rhombischen, oberhalb der rhombische in den monosymmetrischen Schwefel sich umwandelt. Ob diese Umwandlung mit großer oder mit äußerst geringer Geschwindigkeit vor sich geht, darüber sagen die Gleichungen des zweiten Wärmesatzes, welche die Zeit ja

nicht enthalten, nichts aus. Die Erfahrung lehrt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bisweilen ziemlich groß ist, wie z. B. in dem Falle des Schwefels, in welchem sich die Umwandlungstemperatur daher auch scharf messen läßt; bisweilen aber überaus klein, wie bei Graphit und Diamant, in welchem Falle man experimentell eine Umwandlung des bei gewöhnlichen Temperaturen zweifellos weniger stabilen Graphits in Diamant nicht beobachten kann.

Als ein zweites Beispiel wollen wir etwa die Bildung festen Jodsilbers aus Silber und Jod betrachten. Bezeichnet π den Dampfdruck des festen Jodes bei der absoluten Temperatur T, p die Dissoziationsspannung des Jodsilbers bei der gleichen Temperatur, so findet man leicht für die Affinität zwischen Jod und Silber die Beziehung $A = RT \ln \frac{\pi}{p}$.

Es gibt aber gerade in diesem Falle noch einen zweiten Weg, um die Vereinigung von Jod und Silber isotherm und reversibel sich vollziehen zu lassen, indem man nämlich ein galvanisches Element aufbaut, dessen Elektrolyt Jodsilber als Bodenkörper enthält und dessen eine Elektrode durch einen Silberstab, dessen andere Elektrode durch ein von festem Jod umgebenes Platinblech gebildet wird. Die elektromotorische Kraft E dieses Elementes mißt direkt die Affinität zwischen Jod und Silber, und wir können (wobei natürlich beide Größen, nämlich einerseits die elektrische Arkeit, andererseits die Destillationsarbeit in gleichem Maße gemessen werden müssen) daher einfach setzen $E = A = RT \ln \frac{\pi}{p}$; diese letztere Gleichung liefert eine wichtige Methode zur Bestimmung der Wärmetönung; durch Vergleich mit der Formel (5) ergibt sich nämlich

$$E - U = T \frac{dE}{dT}. \qquad (6)$$

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen zugleich die große Bedeutung, welche die elektrochemischen Prozesse für die Verwandtschaftslehre besitzen, und man ersieht auch ohne weitere Rechnung, daß erstens in einem reversiblen galvanischen Elemente die Richtung des von ihm gelieferten Stromes zugleich den Sinn abgibt, in welchem dem Gesetze von Faraday gemäß die chemischen Prozesse im Elemente sich abspielen, und in welcher Richtung daher die chemischen Verwandtschaftskräfte wirksam sind; zweitens ist ebenfalls von vornherein klar, daß die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Stärke der chemischen Verwandtschaft wachsen muß. Allerdings ist die Zahl der chemischen Reaktionen, die zum stromliefernden Prozesse in einem galvanischen Elemente gemacht werden können, nicht sehr groß, so daß nur relativ wenige Reaktionen nach dieser Methode auf ihre Affinität hin untersucht werden können. —

Um auch auf in einem gasförmigen System sich abspielende Reaktionen den zweiten Wärmesatz anwenden zu können, war die Aufgabe zu lösen, die maximale Arbeit der Reaktion unter diesen Umständen zu messen. Es ergab sich, daß dies lediglich mit Hilfe der Gasgesetze möglich sei, und zwar erkennt man dieses am anschaulichsten, wenn wir folgende Versuchsanordnung ins Auge fassen. Um die Ideen zu fixieren, wollen wir etwa die Reaktion

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,$$

d. h. die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff betrachten. Gegeben seien zwei Reservoire, die Wasserstoff und Sauerstoff je in der Konzentration (Mol pro Liter) C_1 und C_2 enthalten. Aus diesen beiden Reservoiren sollen zwei Mol Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff entnommen und isotherm und reversibel zur Bildung von zwei Molen Wasserdampf, die einem Reservoir von Wasserdampf mit der Konzentration C_3 beizumengen seien. Als Zwischenkörper denken wir uns ein viertes Reservoir, in welchem sich das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf hergestellt haben möge, und zwar mögen in diesem sogenannten „Gleichgewichtskasten" die Konzentrationen c_1, c_2, c_3 an H_2, O_2, H_2O herrschen. Wir können uns nun vorstellen, daß wir fortlaufend kleine Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in den Gleichgewichtskasten isotherm und reversibel transportieren und fortlaufend den gebildeten Wasserdampf, der zur Einstellung des Gleichgewichtes sich bilden möge — wobei wir die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes uns nötigenfalls durch Katalysatoren beschleunigt denken können — aus dem Gleichgewichtskasten in das Wasserdampfreservoir befördern. Auf diesem Wege ist es möglich, die Reaktion in allen ihren Phasen isotherm und reversibel sich abspielen zu lassen; auf der anderen Seite können wir, indem wir beachten, daß ein Mol eines Gases, dessen Konzentration von C auf c sinkt, hierbei im Sinne der Gasgleichung $pv = RT$ die Arbeit $\int_c^C p\,dv = RT \ln \frac{C}{c}$ leistet, ohne weiteres die bei der beschriebenen Versuchsanordnung zu gewinnende Arbeit angeben: $A = RT\,(2 \ln \frac{C_1}{c_1} + \ln \frac{C_2}{c_2} - 2 \ln \frac{C_3}{c_3})$, oder umgeformt, unter Berücksichtigung der Gleichung (3) des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auch

$$A = RT\,(\ln \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} - \ln K). \tag{7}$$

Aus dieser Gleichung können wir sofort ein sehr wichtiges Resultat ablesen. Wie eingangs dieses Paragraphen auseinandergesetzt, muß die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozeß zu leisten vermag, von der Art und Weise, in welcher wir den Prozeß isotherm und reversibel sich abspielen lassen, unabhängig sein, und dies führt sofort zu der Folgerung, daß das Konzentrationsverhältnis der reagierenden Substanzen im Gleichgewichtskasten ohne Einfluß auf das Endresultat sein muß. Dies ist aber wiederum nur möglich, wenn eben bei konstant erhaltener Temperatur die Gleichung $K = \frac{c_1^2 c_2}{c_3^2}$ erfüllt ist; damit haben wir aber das Gesetz der chemischen Massenwirkung für den Fall eines homogenen gasförmigen Systems bewiesen, und es ist leicht zu sehen, wie sich dieser Beweis für beliebige Systeme verallgemeinern läßt.

Wenden wir schließlich die ganz allgemeine Gleichung (5) auf den soeben erhaltenen Ausdruck (7) für A an, so folgt sofort

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \tag{8}$$

dies ist die sogenannte „Gleichung der Reaktionsisochore", die wohl die wichtigste Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf chemische Prozesse darstellt.

Diese Gleichung läßt sich ohne weiteres auch auf den Fall übertragen, daß beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht partizipieren; ferner erlaubt die Bemerkung, daß auch für den osmotischen Druck von in verdünnter Lösung befindlichen Substanzen die Gasgesetze gelten, sofort ihre Anwendung auf Lösungen. In allen Fällen ist aber zu beachten, daß der Gleichung (7) und somit auch (8) die Gültigkeit der Gasgesetze zugrunde gelegt wurde und daß daher bei der Anwendung auf stark komprimierte Gase oder konzentrierte Lösungen den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung getragen werden müßte.

Qualitativ entnehmen wir der Gleichung (8) das wichtige Resultat, daß durch Temperaturerhöhung ein chemisches Gleichgewicht sich in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion mit Wärmeabsorption verbunden ist, analog übrigens, wie durch Drucksteigerung sich ein chemisches Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, in welchem die Reaktion unter Volumabnahme sich abspielt.

Um die Gleichung der Reaktionsisochore auf spezielle Fälle anwenden zu können, muß man sie integrieren; dabei ist streng genommen zu beachten, daß die Wärmeentwicklung U eine Temperaturfunktion ist. Nach dem Kirchhoffschen Satze, der sich aus dem ersten Wärmesatze leicht ableiten läßt, kann man den Einfluß der Temperatur auf die Wärmeentwicklung berechnen, wenn man die spezifischen Wärmen sämtlicher reagierender Stoffe kennt. Da aber die Atomwärmen häufig nahe additiv sind, so ergibt sich in der Regel nur eine relativ kleine Veränderlichkeit der Wärme entwicklung mit der Temperatur, und wenn man sich außerdem auf ein kleines Temperaturintervall beschränkt, so kann man in Gleichung (8) die Größe U als annähernd konstant behandeln, und man findet dann leicht durch Integration

$$U = \frac{4{,}571\,(\log K_2 - \log K_1)\,.\,T_1\,.\,T_2}{T_2 - T_1}, \qquad (9)$$

worin K_1 und K_2 die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Gleichgewichtskoeffizienten bedeuten.

Anwendungen der Gleichungen (8) bzw. (9) gibt es in sehr großer Anzahl; wenn man z. B. die Dissoziation des Wasserdampfes, der Kohlensäure usw. bei einer einzigen Temperatur bestimmt hat, so kann man aus der bekannten Bildungswärme der betreffenden Verbindung die Dissoziation bei allen Temperaturen berechnen, und zwar läßt sich die Rechnung streng durchführen, wenn man außerdem die spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe in dem betreffenden Temperaturintervall kennt. Man hat ferner z. B. gefunden, daß aus Luft sich Stickoxyd im Sinne der Gleichung $N_2 + O_2 = 2\,NO$ bei $T = 2000^0$ zu etwa 0,6% bildet; aus der bekannten (negativen) Bildungswärme dieser Verbindung läßt sich dann mittels der Gleichung der Reaktionsisochore ableiten, daß sich um so mehr Stickoxyd im Gleichgewicht bilden muß, je höher die Temperatur ist, daß mit anderen Worten die Stabilität endothermischer Verbindungen (z. B. auch von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Acetylen) mit der Temperatur zunimmt. Die so gewonnenen Gesichtspunkte sind natürlich auch

für die technische Gewinnung der betreffenden Substanzen, also z. B. auch für die Darstellung von Salpetersäure aus Luft, von Bedeutung.

Um auch einige Beispiele der Anwendung von Gleichung (8) auf heterogene Systeme zu nennen, so kann man aus der Änderung des Dissoziationsdruckes von Calciumkarbonat mit der Temperatur die Verbindungswärme zwischen Calciumoxyd und Kohlendioxyd berechnen; bestimmt man die Dissoziationsspannung des festen Salmiaks bei zwei Temperaturen, so ergibt sich daraus die Bildungswärme dieser Substanz aus Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Sehr fruchtbar erwies sich die Gleichung der Reaktionsisochore auch in ihrer Anwendung auf Lösungen, in denen Gleichgewichte sich noch viel zahlreicher bestimmen ließen, als bei Gasen. Besonders interessant und originell war hier die Berechnung der Änderung der elektrolytischen Dissoziation reinen Wassers mit der Temperatur aus der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen, die dann als Kriterium für die wahre Leitfähigkeit ganz reinen Wassers benutzt werden konnte. Aus der Änderung der Löslichkeit fester Stoffe mit der Temperatur läßt sich die Lösungswärme berechnen usw.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß sich die Verschiebung des Gleichgewichtes z. B. in Lösungen mit dem Drucke p aus der Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{V_0}{RT}$ berechnen läßt, worin V_0 die Volumzunahme bedeutet, die sich bei der Verschiebung des Gleichgewichtes um ein Mol herstellt.

9. Wärme und chemische Energie. Es lag zunächst nahe, in der bei einer Reaktion entwickelten Wärme das Maß der von den chemischen Kräften geleisteten Arbeit und somit zugleich das Maß der chemischen Affinität zu erblicken; diese Auffassung wurde zuerst von Julius Thomsen (1854) geäußert, aber bald von ihm aufgegeben, von dem zweiten großen Thermochemiker Berthelot hingegen 1867 wieder aufgenommen und lange Zeit mit großer Zähigkeit aufrecht erhalten. Die Thermodynamik lehrt jedoch, wie im vorangehenden Paragraphen gezeigt wurde, daß nicht die Wärmeentwicklung U, sondern die maximale Arbeit A das Maß der chemischen Affinität ist und daß daher die chemischen Reaktionen nicht in dem Sinne verlaufen, in welchem die maximale Wärme entwickelt wird, wie es das von Berthelot aufgestellte Prinzip fordern würde, sondern in dem Sinne, in welchem bei isothermem und reversiblem Verlauf die maximale Arbeit geleistet werden würde, wie es der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie verlangt. Neuer Wärmesatz.

Nun kann man zwar aus Gleichung (5) U berechnen, wenn man A als Funktion der Temperatur kennt: $U = A - T\frac{dA}{dT}$; man kann aber nicht umgekehrt A berechnen, wenn man U als Funktion der Temperatur kennt. Es rührt dies eben daher, daß in der Fundamentalgleichung (5) die maximale Arbeit A in der Form ihrer Derivierten $\frac{dA}{dT}$ vorkommt und daß durch Integration daher notwendig eine zunächst unbekannte Integrationskonstante auftritt. Da man

über den Wert dieser Integrationskonstante a priori gar nichts aussagen kann, so führt der zweite Wärmesatz zu keiner Beziehung zwischen A und U.

Unter diesen Umständen mußte es auffällig erscheinen, daß die Erfahrung trotzdem einen engen Zusammenhang zwischen beiden Größen fast zweifellos macht; denn wenn auch das Prinzip von Berthelot in vielen Fällen versagte, so stimmte es im großen und ganzen doch zu gut, als daß es sich hier um einen mehr zufälligen Parallelismus hätte handeln können. Dadurch entstand der Gedanke, daß die beiden vorhandenen Wärmesätze noch nicht völlig den Zusammenhang zwischen den beiden thermodynamischen Funktionen liefern, sondern daß noch weitere Gesetzmäßigkeiten vorhanden sein müßten.

Zur Erkenntnis dieser neuen Beziehung zwischen A und U kann man durch folgende molekulartheoretische Betrachtung gelangen, die allerdings nicht den Weg angibt, auf welchem sie gefunden wurde.

Viele Versuche der neueren Zeit haben gelehrt, daß die spezifische Wärme fester und flüssiger (amorpher) Körper bei tiefen Temperaturen verschwindend klein wird, daß also im Sinne der kinetischen Theorie die Bewegung der Atome nicht erst beim absoluten Nullpunkt, sondern bereits oberhalb desselben aufhört. Wir haben daher zu schließen, daß nicht nur beim absoluten Nullpunkt selber, wie bereits aus Gleichung (5), wenigstens mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, hervorgeht, sondern auch unmittelbar oberhalb desselben Affinität und Wärmeentwicklung einander gleich gesetzt werden können. Dies führt aber zu der neuen Beziehung $\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT}$ (für $T = 0$), die wir mit Berücksichtigung der Gleichung (5) auch schreiben können

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0). \qquad (10)$$

Man kann die vorstehenden Gleichungen am besten graphisch sich dadurch veranschaulichen, daß man sagt, die Kurven für A und U müssen sich beim absoluten Nullpunkt tangieren; so erkennt man zugleich die Möglichkeit, die Affinität lediglich aus der Wärmetönung zu berechnen und so das Problem zu lösen, dessen Klarstellung Berthelots Prinzip vergeblich zu liefern suchte. Wir brauchen nämlich nur, wenn etwa U bei Zimmertemperatur durch kalorimetrische Messungen ermittelt ist und wenn man den Verlauf der spezifischen Wärme aller reagierender Stoffe bis zu sehr tiefen Temperaturen kennt, die Kurve für U bis zu möglichst tiefen Temperaturen auszuziehen; dies wird dadurch erleichtert, daß im Sinne der Gleichungen (10) die Kurve in ihrem letzten Ende parallel der Temperaturachse verlaufen muß. Man kann vom absoluten Nullpunkt ausgehend dann aber ohne weiteres auch die Kurve der maximalen Arbeit A (oder der chemischen Affinität) zeichnen, weil auch diese Kurve in ihrem ersten Anfang parallel der Temperaturachse verlaufen und zugleich in diesem Gebiete mit der U-Kurve zusammenfallen muß. Dann aber ist es möglich, auch die Kurve für A vollkommen auszuziehen, indem man die Gleichung (5) in der Form $\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}$ verwendet und so an jeder Stelle die Richtung dieser Kurve berechnet. Damit sind wir denn aber über den Verlauf

der chemischen Affinität in der Abhängigkeit von der Temperatur vollkommen orientiert.

Als Beispiel betrachten wir etwa die bereits oben besprochene Reaktion: Bildung des Jodsilbers aus den Elementen. Hier ließ sich nach mehreren Methoden die Bildungswärme exakt ermitteln; die chemische Affinität wurde durch Messungen der elektromotorischen Kraft bestimmt, und die spezifischen Wärmen ließen sich bis zu sehr tiefen Temperaturen messen und durch eine einfache Formel wiedergeben. So war es möglich, die erwähnten beiden Kurven vollständig zu zeichnen, und es zeigte sich in der Tat, daß sich innerhalb der Versuchsfehler die chemische Affinität aus den thermischen Daten, Bildungswärmen und spezifischen Wärmen ermitteln ließ. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse, aus denen klar hervorgeht, daß sich die Kurven für A und U im Sinne des neuen Wärmesatzes bei sehr tiefen Temperaturen tangieren:

T	U	A	A-U
0	15166	15166	0
20	15153	15173	20
40	15136	15201	65
60	15124	15235	111
100	15114	15313	194
180	15101	15477	376
260	15084	15650	566
300	15074	15732	658

Die Gleichungen (10) gelten nur für feste und flüssige Stoffe, nicht für Gase, deren spezifische Wärme auch bei den tiefsten Temperaturen im Sinne der kinetischen Theorie endliche und sogar beträchtliche Werte besitzen muß; trotzdem läßt sich mit Hilfe des neuen Wärmesatzes auch das Gleichgewicht in Gasen berechnen, indem man den gesättigten Dampf, der mit den betreffenden festen oder flüssigen Stoffen im Gleichgewicht sich befindet, in Rechnung zieht; man kommt so zu dem Ergebnis, daß man auch das Gleichgewicht in gasförmigen Systemen aus den betreffenden thermischen Daten ableiten kann, wenn man für jede Molekülgattung einen Punkt der Sublimationskurve oder, allgemeiner gesprochen, einen Gleichgewichtswert kennt, bei dem die betreffende Molekülgattung aus einem beliebigen festen System in den Gaszustand übergeht.

Mit Hilfe des neuen Wärmesatzes haben sich u. a. zahlreiche Gleichgewichte und Affinitäten berechnen lassen, die sich wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell nicht untersuchen ließen, so auch z. B. die unter 8 besprochene Umwandlung von Graphit in Diamant; die Maßbeziehungen zwischen Wärme und chemischer Kraft scheinen nunmehr weitgehend aufgeklärt.

Literatur.

Die wichtigsten deutschen Zeitschriften auf dem hier behandelten Gebiete sind: Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, W. Engelmann; Zeitschrift für Elektrochemie (Organ der Deutschen Bunsengesellschaft), Halle a. S., Knapp; Zeitschrift für anorganische Chemie, Leopold Voß, Leipzig und Hamburg.

Die Zahl der Lehrbücher, die Verwandtschaftslehre und physikalische Chemie behandeln, ist sehr groß; erwähnt seien:

Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Bd., Teil 2. Verwandtschaftslehre, Leipzig, W. Engelmann.

W. Nernst, Theoretische Chemie, Suttgart, 7. Auflage. Enke, 1913.

W. Herz, Leitfaden der theoretischen Chemie, Stuttgart, Enke 1912.

Von Monographien seien hervorgehoben:

M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit & Co., 1911.

Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.

F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München und Berlin, R. Oldenbourg, 1905.

F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, Enke, 1912.

Von speziellen Zusammenstellungen thermochemischer Messungen seien außer dem erwähnten Werke von W. Ostwald noch genannt:

Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, J. A. Barth, 1883.

M. Berthelot, Thermochimie, Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897.

III. TEIL.

PHOTOCHEMIE.

Von R. Luther.

Vorgeschichte der heutigen photochemischen Probleme (bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts). Die Erkenntnis, daß zwischen dem Licht und chemischen Vorgängen eine Beziehung besteht, ist uralt. Die Tatsache des Ausbleichens von Farbstoffen unter dem Einfluß des Lichtes, die Tatsache der Bildung gewisser Farbstoffe unter dem Einfluß des Lichtes dürfte so alt wie die wissenschaftliche Beobachtung überhaupt sein. Die Formulierung bestimmter Beziehungen zwischen den auf das Licht sich beziehenden optischen Erscheinungen zu den chemischen nahm an Reichhaltigkeit zu in dem Maße, wie die beiden Disziplinen, die Optik und die Chemie, ihrerseits Ordnung in sich schafften.

Erschwert wurde die Ausbildung der Grenzwissenschaft der Photochemie, die sich mit dem Zusammenhang der optischen und chemischen Erscheinungen befaßt, einmal durch den Umstand, daß ihre beiden Mutterdisziplinen, die Optik und die Chemie, im Laufe der Zeit in ihren Lehren wiederholt außerordentlich tiefgehende Umwälzungen erlitten haben, und zum andern durch den Umstand, daß ein spezieller Zweig der angewandten Photochemie, die Photographie, seit ihrer Entdeckung durch Daguerre und Niepce de Saint Victor im Jahre 1839 für lange Zeit einen großen Teil der öffentlichen Aufmerksamkeit und wissenschaftlichen Arbeit auf sich konzentrieren sollte.

Späte Entwicklung der Photochemie.

An der Hand der Entwicklung der Photochemie und ihrer beiden Mutterdisziplinen werden wir am ehesten die Geschichte der einzelnen Probleme der Photochemie bis auf unsere heutige Zeit erkennen und verstehen können.

Altertum und Mittelalter trugen wenig positive, optische und photochemische Tatsachen zusammen. Erst das 17. Jahrhundert ist reich an Fortschritten, insbesondere auf optischem Gebiete. Der Nachweis, daß das Licht sich mit endlicher Geschwindigkeit fortpflanzt, die Zerlegung des weißen Lichtes durch Newton in die Spektralfarben, die Theorien über die Natur des Lichtes von Newton und Huygens, ferner auf chemischem Gebiet die Entdeckung einer Reihe photochemischer Erscheinungen, die Entdeckung der Herstellung von Leuchtsteinen durch Casciorolo, Balduin und Kunkel, die Entdeckung der Grundlage der Photographie, der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze durch J. H. Schulze (1687) — alles dieses sollte vorläufig unfruchtbares, später aber zu großer Wichtigkeit gelangendes Material für die Photochemie sein.

17. Jahrhundert.

Schulze: Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.

18. Jahrhundert. Das 18. Jahrhundert zeigt schon in vielen Hinsichten wesentliche Fortschritte. Durch Lambert (1760) wird die Photometrie entwickelt und ausgearbeitet, von verschiedenen Forschern, Beccarius (1757), Scheele (1777), wird die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids studiert, wobei Scheele auch die verschiedene Wirkung von rotem und violettem Licht auf Chlorsilber findet. Er schneidet bei diesen Untersuchungen zwei bis in die Neuzeit wiederholt behandelte Probleme an: die Natur des im Licht aus Chlorsilber entstehenden geschwärzten Produktes, das Scheele für Silber hält, und die Frage, ob die Wirkung von Licht und Wärme identisch sind, was er verneint. Er entdeckt auch das Chlor, dessen Lichtempfindlichkeit bald darauf beobachtet wird und bis in die Neuzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist.

Scheele: Zwei moderne photochemische Probleme. 1) Natur des im Licht geschwärzten Silberchlorids; 2) Vergleich der Wirkungen von Licht und Wärme.

Berthollet: Lichtempfindlichkeit von Chlorwasser und von Farbstoffen. Auch Berthollet (1786) befaßte sich mit zahlreichen photochemischen Problemen; er ist der erste, der im Gegensatz zu Scheele die Ansicht aussprach, daß im Licht Silberchlorid nicht zu metallischem Silber, sondern zu etwas anderem verändert wird. Er ist auch der erste, der die Zerlegung, also die Veränderung von Chlorwasser im Licht studiert. Ferner erkannte er deutlich, daß beim Bleichen der Farbstoffe im Licht Sauerstoff absorbiert wird.

Saussure: Chemische Wirkung und Lichtstärke. Um 1790 baut dann Saussure als erster ein chemisches Photometer, bei dem er sich der Zersetzung von Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff bedient. Er benützte hierbei die von ihm in groben Zügen bestätigte Annahme, daß die Zersetzung des Chlorwassers um so rascher stattfindet, je intensiver das Licht ist. Er hat damit als erster eine quantitative Beziehung in der Photochemie, wenn auch angenähert, ausgespochen. Saussure war es auch, der, gestützt auf die Arbeiten von Priestley (1779) und vor allem Senebier (1782) unter Anwendung der erst kurz zuvor ausgearbeiteten gasometrischen Methoden den Gasumsatz in der grünen Pflanze unter dem Einfluß von Licht quantitativ und richtig aufklärt.

Gasbilanz in der grünen Pflanze.

Erste Hälfte des 19. Jahrhunderts. Ritter: Ultraviolett. Im Anfang des 19. Jahrhunderts wird von Ritter im Jahre 1801 auf photochemischen Wege — Veränderung des Chlorsilbers im Licht — die Existenz der ultravioletten Strahlen entdeckt. 1809 beobachteten Gay-Lussac und Thenard die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht — eine Reaktion, die bis in die neueste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. In weiterem Verfolg ihrer Arbeiten schließen sie sich im Gegensatz zu Scheele und Berthollet der Ansicht Rumfords (1790) an, daß sich Licht und Wärme in ihren Wirkungen nicht grundsätzlich unterscheiden. 1812 stellt Davy durch Belichten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor Phosgen her, das seinen Namen dem Umstande verdankt, daß es lange ein nur auf photochemischem Wege herstellbarer Stoff war. Es werden auch sonst zahlreiche neue photochemische Einzelbeobachtungen gemacht, unter anderem die Farbenwiedergabe durch Chlorsilber gefunden (Seebeck 1810), und ein Zeichen, wie sehr die Photochemie im Vordergrund des Interesses stand, ist die Tatsache, daß im Jahre 1806 die Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg eine Preisaufgabe ausschrieb, bei der es sich im wesentlichen um Fassung und Klassifizierung photochemischer Erscheinungen handelte.

Gay Lussac und Thenard: Chlorwasserstoffbildung durch Licht.

Davy: Phosgen.

Seebeck: Farbenwiedergabe durch Chlorsilber.

Grotthuss: Photochemisches Absorptionsgesetz.

Die verschiedenen, für die damalige Zeit schwierig unter einen Gesichtspunkt zu bringenden Erscheinungen bei der kürzlich entdeckten Elektrolyse wurden von Grotthuss (1806) zu einer für lange Zeit abschließenden Theorie zusammengefaßt. Demselben Forscher verdanken wir aber auch auf photochemischem Gebiete eine Menge allerwichtigster Beziehungen. 1812 untersuchte er die Farbe des elektrischen Funkens in verschiedenen Gasen und stellte eine Verschiedenheit fest. In gewissem Sinne müssen wir in diesen Versuchen die Vorläufer der Spektralanalyse sehen. Später, 1815, untersuchte er eingehend nach allen Richtungen die Erscheinungen der Phosphoreszenz. Das Hauptinteresse aber konzentrierte sich auf die Arbeit aus dem Jahre 1819 über die chemische Wirkung des Lichtes. In dieser Arbeit stellt er den Satz auf, daß das Licht vorzugsweise Oxydations- und Reduktionsvorgänge beeinflussen kann, und bringt dies in Zusammenhang mit einer von ihm in vagen Zügen vermuteten Beziehung zwischen elektrischen und optischen Erscheinungen, eine Vermutung, die sich viel später als zahlenmäßig und experimentell faßbar erwiesen hat. Viel wichtiger aber ist die Tatsache, daß er als erster (1819) klar erkennt, daß zwischen der Farbe des wirksamen Lichtes und der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges eine Beziehung bestehen muß. Nur solche Strahlen können nach seiner Ansicht chemisch wirksam sein, die bei dem Eindringen einen „Widerstand" erleiden, also absorbiert werden; und da die Absorption, d. h. Auslöschung bestimmter Spektralfarben die Farbe eines Stoffes bedingt, so ergibt sich für ihn das viel später zu Wichtigkeit gelangte Gesetz, daß die Farbe des wirksamen Lichtes gegensätzlich sein muß zu der Farbe des lichtempfindlichen Gemenges; ferner der Satz, daß Licht von der gleichen Farbe, wie das lichtempfindliche Gemenge, dessen Farbe schont.

In den nächsten Jahrzehnten kann die Photochemie keine wesentlichen Fortschritte verzeichnen — wenngleich zahlreiche photochemische Spezialreaktionen gefunden werden —, da auf den beiden Muttergebieten, der Optik und der Chemie, eine außerordentlich rege umwälzende Tätigkeit stattfindet. Die Entdeckung der Isomerie und Substitution, der Kampf um die chemische Natur der Säuren und um die Berzeliussche dualistische Theorie, die rasche Entwicklung der organischen Chemie beschäftigen vollauf die Chemiker.

Auf optischem Gebiete ergeben die Arbeiten von Biot und Arago über die Drehung, von Young über die Interferenz des Lichtes einen definitiven Sieg der Undulationstheorie, und zwar nicht in dem ursprünglichen Sinne Huygens', sondern in dem Sinne, daß Schwingungen senkrecht zu der Fortpflanzung des Lichtes erfolgen.

Becquerel: Elektrochemisches Aktinometer.

Im Jahre 1839 findet Ed. Becquerel der Ältere in seinem elektrochemischen Aktinometer die Möglichkeit, Licht zur Erzeugung von elektrischer Energie zu verwenden und gleichzeitig die Lichtstärke auf elektrischem Wege zu messen.

Photographie.

In dasselbe Jahr 1839 fällt dann die Erfindung der Photographie, einer Kunst, die für lange Zeit die Aufmerksamkeit von anderen photochemischen Problemen ablenkt. Näheres siehe Bd. 13.

Energieprinzip.

Das Jahr 1842 ist für die gesamte Naturforschung von allergrößter Bedeutung, da in diesem Jahre zum erstenmale von Robert Julius Mayer das Gesetz der Konstanz der Energie klar ausgesprochen wurde. 1843 veröffentlicht Joule seine fundamentalen Versuche zu diesem Gesetz, 1847 faßt Helmholtz die Beziehungen in streng mathematische Formen.

Faraday: Magnetische Drehung der Polarisationsebene.

1846 entdeckte Faraday, ausgehend von bestimmten Vorstellungen über die Beziehungen zwischen elektromagnetischen und optischen Erscheinungen, zum erstenmale einen direkten Beweis derartiger Beziehungen. Er stellte fest, daß ein magnetisches Feld die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen vermag, und zwar in Abhängigkeit von der Natur des durchstrahlten Mediums. Schon früher hatte ja Grotthuss vage Vorstellungen von derartigen Beziehungen; bei Faraday sehen wir zum erstenmal einen direkten Nachweis dieser Beziehungen. Gekrönt sollten diese Beziehungen erst später durch Maxwell werden, der eine geschlossene elektromagnetische Theorie des Lichtes gab (1862), die durch spätere Versuche von Hertz ihre experimentelle Stütze fand.

Pasteur: Kristallform und Drehung der Polarisationsebene.

Im Jahre 1848 veröffentlichte Pasteur seine fundamentalen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Kristallform und Drehung der Polarisationsebene. Er weist auf die chemische Verschiedenheit der optischen Isomeren hin und gibt dabei das erste Beispiel einer Beziehung zwischen chemischen und optischen Eigenschaften.

Wittwer: Erster Versuch einer quantitativen Formulierung photochemischer Vorgänge.

Im Jahre 1855 nimmt Wittwer die Arbeiten von Saussure wieder auf und versucht die quantitativen Gesetze der photochemischen Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht festzustellen. Von Wichtigkeit ist die Arbeit auch insofern, als hier zum erstenmal das Zeitgesetz des Ablaufes photochemischer Reaktionen versuchsweise in eine geschlossene mathematische Formel gebracht wird.

Wie später Bunsen und Roscoe nachwiesen, litten die Arbeiten von Wittwer an mancherlei experimentellen Fehlern; trotzdem ist dieser erste Versuch der Formulierung für die spätere Photochemie von größter Wichtigkeit.

Gladstone und Dale: Beziehungen zwischen chemischen und optischen Eigenschaften.

1858 finden wir einen zweiten Versuch, optische Eigenschaften mit den chemischen in Beziehung zu setzen, in den Arbeiten von Gladstone und Dale, in denen zum erstenmale in umfassender Weise der Nachweis erbracht wird, daß sowohl die Farbe wie die Lichtbrechung in Beziehung zu den chemischen Eigenschaften stehen.

Kirchhoff und Bunsen: Spektralanalyse.

Photochemie um die Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Jahre 1859 entdeckten Kirchhoff und Bunsen die Spektralanalyse, d. h. die eindeutige Beziehung zwischen Wellenlänge (d. h. Farbe) des emittierten Lichtes und der Natur der in eine nichtleuchtende Flamme hineingebrachten Substanz.

Bald darauf, 1860—1866, wurden durch die Arbeiten von Hittorf und Plücker ähnliche Beziehungen bei dem Leuchten verdünnter Gase unter dem Einfluß elektrischer Erregung festgestellt. Es bedeutet dies eine quantitative Vertiefung der bereits von Grotthuss in groben Zügen festgestellten Beziehung

zwischen der Farbe des elektrischen Funkens in den verschiedenen Gasen und der Natur der Gase selbst.

Theorie der spektralen Umkehrerscheinungen. Ausbau der Strahlungstheorie.

Entwicklung der Strahlungstheorie. In zwei für die Photochemie gleich wichtigen Richtungen sollte die Entdeckung von Kirchhoff und Bunsen, speziell das Zusammenfallen der leuchtenden Spektrallinien der Dämpfe mit den schwarzen, sogenannten Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums, reiche Früchte tragen. Während Bunsen in erster Linie die chemische Seite der Angelegenheit in weitestem Maße sich zu nutze machte, auf Grund des Vorhandenseins noch unbekannter Linien auf die Existenz unbekannter Elemente schloß und diese auffand, versuchte Kirchhoff die Wechselbeziehungen zwischen den leuchtenden Linien der Metalldämpfe und den ihnen entsprechenden Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums in allgemeiner Weise in Zusammenhang zu bringen. Ihm kam zu Hilfe, daß kurz vorher den Bemühungen von William Thomson (1849) und Clausius (1850) gelungen war, das allgemeine Energieprinzip (Mayer, Joule, Helmholtz) mit den Überlegungen von Carnot (1824) über die Gesetze der Umwandlung der Wärmeenergie in Arbeit in einwandfreier Weise in Zusammenhang zu bringen.

Kirchhoff und für gewisse spezielle Probleme bald darauf Clausius übertrugen die neu erkannten Beziehungen auf die Erscheinungen der Strahlung und konnten für die gegenseitige Umwandlung von Strahlung und Wärme Beziehungen von weitgehendster Gültigkeit und allergrößter Bedeutung feststellen. Diese Beziehungen trugen insbesondere in der allerneusten Zeit reiche Früchte, nachdem von Boltzmann die Analogie zwischen Ausbreitung der Strahlung und der Ausdehnung von Gasen mathematisch formuliert und in ihren Konsequenzen durchgearbeitet war, und nachdem W. Wien (1896) und später Planck (1900) auf diesen Fundamenten die allgemeinen Gesetze der Strahlung formulieren konnten. Durch Versuche, die insbesondere von Lummer und Pringsheim gemacht wurden (1902), konnten diese Gesetze als allgemein gültige Naturgesetze festgestellt werden.

Elektromagnetische Theorie des Lichtes.

1862 stellte Maxwell seine berühmte elektromagnetische Theorie des Lichtes auf, die in Fortführung der Gedanken Faradays (1846) streng mathematisch die Beziehungen zwischen Elektrik und Optik formulierte. In chemischer Richtung waren seine Versuche insofern von Wichtikeit, als eine Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten und dem Lichtbrechungsvermögen verschiedener Stoffe festgestellt wurde, die ja ihrerseits mit der chemischen Natur im engsten Zusammenhang stehen.

Experimentell begründet wurde die Maxwellsche Theorie durch Hertz (1885), der den Nachweis erbrachte, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Erregungen dieselbe ist wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, ferner aber auch durch die Arbeiten von O. Wiener (1895), der direkt stehende Lichtwellen erzeugen und den Nachweis erbringen konnte, daß die chemischen Umwandlungen von der „elektrischen Komponente" der Lichtschwingungen herrühren.

Bunsen und Roscoes photochemische Untersuchungen.

Das Jahr 1862 ist auch für die eigentliche Photochemie von allergrößter Bedeutung durch die Arbeiten von Bunsen und Roscoe über die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, in denen sie sich die Aufgabe stellen, ohne vorgefaßte Meinung, nur auf Versuche sich stützend, die quantitativen Gesetze der chemischen Lichtwirkungen festzustellen. Da in dieser Arbeit eine ganze Anzahl photochemischer Probleme zusammengefaßt werden, dagegen andere Fragen wieder aufgeworfen werden, die bis in die neueste Zeit Gegenstand von Untersuchungen sind, so müssen wir schon hier kurz auf den Inhalt dieser klassischen Untersuchungen eingehen: Auf der Suche nach einer geeigneten lichtempfindlichen Reaktion verwerfen sie zunächst auf Grund von Kontrollversuchen die von Saussure und von Wittwer gewählte Zersetzung des Chlorwasserstoffs im Licht und wählen als geeignete Reaktion die von Gay-Lussac und Thenard entdeckte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäuredampf unter dem Einfluß des Lichtes. Mit einem Aufwand an geniale Experimentierkunst und unter Erfindung ganzer Reihen von Hilfsmitteln, die sich später im Laboratorium erhalten haben (leitende Kohle im Bunsenelement, das Bunsenelement selbst, der Bunsenbrenner, gasanalytische Methoden), und unter stetiger sorgfältiger experimenteller Kontrolle der gemachten Annahmen führen sie ihre Untersuchungen durch. Besonders stellen sie die Abhängigkeit der Vereinigungsgeschwindigkeit von der Lichtstärke und der Dicke der bestrahlten Schicht fest, sie finden den hemmenden Einfluß von geringen Spuren von Sauerstoff, sie stellen fest, daß die photochemische Wirksamkeit der Strahlung denselben Gesetzen folgt (Reflexion, Brechung) wie die optische, und sie finden endlich zwei Erscheinungen, die später noch lange die Aufmerksamkeit der Photochemiker auf sich lenken: einmal die Tatsache, daß ein lichtempfindliches Gemenge von Chlor und Wasserstoff beim Belichten nicht sofort die maximale Vereinigungsgeschwindigkeit aufweisen, sondern daß während einer „Induktionsperiode" die Vereinigungsgeschwindigkeit bis zum Maximum wächst. Im Dunkeln während der „Deduktionsperiode" (wie sie Wildermann später nannte) verliert allmählich das vorbelichtete Gemenge seine Fähigkeit, sich im Licht mit maximaler Geschwindigkeit zu vereinigen. Da Bunsen und Roscoe eine ähnliche Induktion und Deduktion auch bei einigen anderen photochemischen Reaktionen finden, so glauben sie in ihr ein allgemeines Charakteristikum photochemischer Vorgänge überhaupt sehen zu dürfen. Diese Angelegenheit hat, wie erwähnt, zu außerordentlich zahlreichen Untersuchungen Veranlassung gegeben, die das Problem wohl weitgehend aufgeklärt, aber noch keineswegs vollständig gelöst haben.

Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtstärke und Zusammensetzung.

Die andere Erscheinung, die Bunsen und Roscoe aus ihren Versuchen schließen zu dürfen glauben, ist die Behauptung, daß ein in Reaktion begriffenes Gemenge von Chlor und Wasserstoff infolge der Reaktion stärker Licht absorbiert als die beiden Gase für sich. Sie nehmen daher eine besondere, sich zur üblichen hinzu addierende „photochemische Extinktion" des Lichtes an.

Die Weiterführung der Arbeiten Bunsen und Roscoes in der Neuzeit wird weiter unten ausführlich besprochen werden.

Beziehung optischer und chemischer Eigenschaften. Im Jahre 1874 wird von van't Hoff, fußend auf die Arbeiten von Pasteur und die Beziehungen zwischen Kristallsymmetrie und Drehung der Polarisationsebene, fußend gleichzeitig auf die von Kekulé aufgestellte Theorie der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, eine Formulierung aller dieser Beziehungen gefunden, die für die Photochemie und für die Chemie von gleicher Wichtigkeit sind. Indem van't Hoff der Isomerie der sogenannten optischen Antipoden, z. B. der linksdrehenden und rechtsdrehenden Weinsäure, durch Strukturformeln Rechnung zu tragen versuchte, kommt er zu dem Resultat, daß diese Isomerie nur dadurch schematisch zum Ausdruck gebracht werden kann, daß man eine räumlich verschiedene Lagerung der Atome im Molekül annimmt. Hierzu mußte er ferner annehmen, daß die vier Kekuléschen Valenzen des Kohlenstoffs nicht in einer Ebene, sondern räumlich symmetrisch verteilt, also wie die Ecken eines Tetraeders sind. Hiernach müssen die beiden optischen Antipoden als spiegelsymmetrische Gebilde aufgefaßt werden, die zueinander in derselben Beziehung stehen wie eine Linksschraube und eine Rechtsschraube. In allen Fällen, wo diese Symmetrie nicht in Frage kommt, also im chemischen Verhalten allen möglichen optisch inaktiven Stoffen gegenüber, werden sich die beiden optischen Isomeren vollkommen gleich verhalten. Bei Reaktionen mit ebenfalls optisch aktiven Stoffen muß dagegen eine Verschiedenheit im Verhalten eintreten.

Van't Hoff: Asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Mit dieser Schraubensymmetrie parallel muß auch eine Symmetrie gegenüber der Fortpflanzung polarisierten Lichtes bestehen: Wenn das eine Isomere die Ebene links dreht, muß das andere optische Isomere die Polarisationsebene nach rechts drehen. Der restlose Beweis dieses Zusammenhanges mußte dadurch erbracht werden, daß man einerseits bei allen optisch drehenden Stoffen die Existenz eines „asymmetrischen" Kohlenstoffatoms nachwies, und daß man umgekehrt nachwies, daß überall da, wo aus chemischen Gründen ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom angenommen werden mußte, auch optische Drehung vorhanden war. Dieses Problem kann zurzeit als restlos aufgearbeitet betrachtet werden. Die anfänglichen scheinbaren Ausnahmen ließen sich alle erklären, teils durch Vorhandensein von Bindungen zwischen den beiden optischen Antipoden (sogenannte Razemverbindungen), teils durch Vorhandensein von mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen, deren Wirkung sich gegenseitig paralysierte, teils durch einen zu geringen Grad von Asymmetrie, der die resultierende Drehung nur außerordentlich klein werden ließ.

Für die organische Chemie hat natürlich diese Erweiterung der Strukturformel eine große Bedeutung gehabt, die insbesondere in der Chemie der Zuckerarten voll zur Geltung gekommen ist. Auf optisch-chemischem Gebiete dagegen ist man über einige allgemeine Ansätze nicht hinausgekommen. Man hat versucht, den Grad der Unsymmetrie mathematisch zu formulieren und mit der Stärke der Drehung in Beziehung zu setzen. (Gouy.) Zwar hat sich ein allgemeines Parallelgehen dieser beiden Größen ergeben, nicht aber eine streng formulierte zahlenmäßige Beziehung.

Lichtbrechung und Zusammensetzung.

Auch auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der chemischen Zusammensetzung bauen sich unsere heutigen Kenntnisse auf der Ausarbeitung der Gedanken der früheren Forscher, speziell Glastone und Dale, auf. Als wesentlicher Fortschritt muß bezeichnet werden, daß es im Jahre 1880 dem dänischen Forscher Lorenz und dem holländischen Forscher Lorentz gelang, eine Beziehung zu finden, die für jeden Stoff unabhängig von Temperatur und Aggregatzustand charakteristisch ist.

Da es bekannt war, daß der Brechungsindex, d. h. das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und der zu prüfenden Substanz, stark mit der Temperatur und der Dichte sich ändert, so mußte entweder ein normaler Vergleichszustand festgelegt werden, oder eine Formel gesucht werden, die von diesen Nebenumständen frei ist. Gladstone und Dale benutzten eine Formel, nach welcher der Überschuß des Brechungsexponenten über 1, dividiert durch die Dichte der Substanz, also $\frac{n-1}{d}$ für diese Substanz

Lorenz-Lorentzsche Formel.

charakteristisch ist. Lorenz und Lorentz wiesen nach, daß auf Grund der Schwingungstheorie des Lichtes eine Größe $\frac{1}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ noch unabhängiger für eine gegebene Substanz von den Versuchsbedingungen sein müsse. In der Tat hat diese Formel sich im allgemeinen besser bewährt bei sehr großen Unterschieden der Dichte, während für kleine Unterschiede der Dichte die Gladstonesche Formel vollkommen ausreicht. Während die Lorenz-Lorentzsche Formel beim Vergleich des Dampfzustandes und flüssigen Zustandes die gleichen Werte ergibt, zeigt die alte Formel merkliche Verschiedenheiten. Die Lorenz-Lorentzsche Formel, die trotz ihrer größeren Kompliziertheit jetzt allgemein angewandt wird, ergibt auch eine interessante Beziehung zu den Zustandseigenschaften, wie sie in der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände zum Ausdruck kommt. Auf Seite 274 sahen wir, daß die Dielektrizitätskonstante im Sinne der Clausius-Mossottischen Theorie im Zusammenhang stehen müsse mit dem von den Molekülen selbst eingenommenen Raum, und da dieser mit dem kritischen Volumen in Beziehung steht, so ergab sich eine Beziehung der Dielektrizitätskonstante zum kritischen Volumen.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist andererseits die Dielektrizitätskonstante proportional dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, und durch diese Beziehung wird also der Brechungsexponent in Beziehung gesetzt zu dem Volumen der Moleküle selbst. Wir sahen Seite 271, daß das Volumen der Moleküle in groben Zügen sich additiv aus den Volumina der einzelnen Atome zusammensetzen läßt, und werden deshalb auch für die Lorenz-Lorentzsche „Molekularrefraktion" eine ähnliche Additivität erwarten dürfen. Hier wie dort wird aber die verschiedene Art der Bindung, wie sie in den Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt, sich störend über das einfache Gesetz der Additivität darüberlagern. Dies ist tatsächlich das

Ergebnisse von Landolt und Brühl.

Ergebnis, das aus den Arbeiten von Landolt (1864) und insbesondere von Brühl (seit 1880) folgt. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist folgendes: Jedem Atom wird eine bestimmte Atomrefraktion zugeschrieben, aus deren Summe

sich die Molekularrefraktion der Verbindung ergibt. Im Sinne der konstitutiven Beeinflussung muß allerdings dem Sauerstoff je nach der Art der Bindung eine verschiedene Atomrefraktion zugeschrieben werden. Es muß auch für jede doppelte oder dreifache Bindung ein besonderer Summand addiert werden.

Dispersion.

Noch stärker von der Konstitution beeinflußt ist die in groben Zügen wiederum additive Beziehung, die zwischen der Änderung der Molekularrefraktion mit der Farbe des untersuchten Lichtes — der sogenannten Molekulardispersion — und der Konstitutionsformel besteht. Es ist klar, daß derartige experimentell an wohldefinierten Verbindungen gefundene Beziehungen von außerordentlicher Wichtigkeit bei der Untersuchung der Konstitution noch unbekannter Verbindungen sein können. Es ist aber auch klar und von den Versuchen bestätigt, daß, je komplizierter eine Verbindung ist, um so mehr die konstitutiven Einflüsse die einfachen Beziehungen verdecken.

Farbe und chemische Zusammensetzung.

In ähnlicher Weise haben sich unsere Kenntnisse der Beziehung zwischen Farbe und chemische Zusammensetzung entwickelt. Da jedoch die neuesten Forschungen weitgehend von den inzwischen entwickelten Anschauungen über die Natur der chemischen Bindung und der Strahlung Gebrauch machen, so muß erst die Entwicklung der Optik in dieser Richtung kurz besprochen werden.

Elektronentheorie und ihre Beziehung zur Chemie.

Durch die Entdeckung zuerst der Röntgenstrahlen, dann der Becquerelstrahlen, des Radiums, der radioaktiven Umwandlungen, durch die Auffindung neuer Beziehungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der Gase hat sich in der neuesten Zeit eine weitgehende Umgestaltung unserer Vorstellungen über die Natur des Lichtes und über die Struktur der Stoffe ausgebildet. Es hat sich herausgestellt, daß die Elektrizität eine ähnliche atomare Struktur hat, wie sie die Atomhypothese für die Materie annahm. Die kleinsten für sich bestehenden Elektrizitätsmengen werden Elektronen genannt, und ganz verschiedenartige Messungen auf den verschiedensten optischen und elektrischen Gebieten haben die übereinstimmenden Zahlen für die Ladung und die Masse der Elektronen geliefert. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß, während die negativen Elektronen, unabhängig von ihrer Herkunft, stets die gleiche Ladung und Masse haben, die positiven Elektronen viel schwerer als die negativen Elektronen sind und von Stoff zu Stoff verschiedene Masse besitzen. Weitere Spekulationen über die Struktur der positiven Elektronen haben es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit glaubhaft gemacht, daß diese wiederum aus einem Aggregat von verschieden geladenen Urelektronen bestehen. Es ist gelungen, durch Entziehung von positiven und negativen Elektronen einige Elemente ineinander umzuwandeln und so den alten Begriff des Elementes zu erschüttern.

Für die Photochemie haben diese neueren Betrachtungen in vieler Hinsicht eine anschauliche Vorstellung ergeben über die Art der Bindung der Atome untereinander und über die Wechselbeziehungen zwischen dieser Art der Bindung und der Einwirkung auffallender Lichtstrahlen. Wenngleich diese neueren Anschauungen noch keineswegs überall zu quantitativen Ergebnissen geführt haben, so bilden sie doch wegen ihrer Anschaulichkeit ein wertvolles Hilfsmaterial zur Klärung.

Nach dieser Vorstellung werden die Bindungen zwischen den eigentlichen mit Masse behafteten positiven Elektronen des Moleküls durch elektrische Felder bewirkt, die durch die negativen Elektronen vermittelt werden. Das ganze Molekül, das aus einem System von positiven und negativen Elektronen besteht, befindet sich stationär im Gleichgewicht, indem sich die anziehenden elektrischen Kräfte und die durch Rotation und Zusammenstoß bewirkten auseinanderstrebenden Kräfte das Gleichgewicht halten.

Wie eine an einem elastischen Gummifaden aufgehängte Kugel Schwingungen ausführen kann, so werden auch die Elektronen, positive wie negative, um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen ausführen können. Die Frequenz dieser Schwingungen wird abhängig sein von der Stärke der zurücktreibenden Kraft und von der Masse des Elektrons: je fester die elektrische Bindung ist, je leichter das Elektron, um so rascher werden die Schwingungen sein. In jedem Molekül wird man zwei Gruppen von Schwingungen unterscheiden können, einmal die raschen Schwingungen der leichten negativen Elektronen — diese liegen im allgemeinen im sichtbaren Spektrum und im Ultraviolett — und die weit langsameren Schwingungen der weit schwereren positiven Elektronen. Durch die periodisch wechselnde Kraft des Lichtes werden diese Elektronen in Schwingungen versetzt werden können, und da die Stärke des elektrischen Feldes zwischen den Elektronen im engen Zusammenhang steht mit dem, was wir mit Stärke der chemischen Bindung bezeichnen können, so ergibt sich augenscheinlich eine weitgehende Beziehung zwischen dem Verhalten einer Elektronenbindung chemischen Agenzien gegenüber einerseits, und dem Licht gegenüber andererseits.

Theorie der Dispersion.

Einen ersten Triumph feierte diese Theorie, deren Anfänge auf Sellmayer (1871) und Helmholtz (1875) zurückgehen, bei der Lösung der Aufgabe, die Änderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge die „Dispersion" zahlenmäßig auszudrücken. Unter der Annahme, daß eine oder einige Eigenschwingungsperioden im Ultrarot, einige andere Schwingungsperioden im Ultraviolett liegen, gelang es dieser Theorie, die insbesondere von Ketteler und Drude weiter ausgearbeitet wurde, den Zusammenhang der Brechungsexponenten mit der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes — die sogenannte Dispersion — zahlenmäßig festzustellen. Es gelang auch umgekehrt, aus der Dispersion bis dahin noch nicht gemessene Eigenschwingungsperioden zu berechnen.

Absorption.

Die Eigenschwingungsperioden eines Elektrons geben sich dem Licht gegenüber dadurch kund, daß, wenn das einfallende Licht die gleiche Periode hat wie das Elektron, infolge der Resonanz die Schwingungen der Elektronen sehr stark ausgebildet und dementsprechend sehr stark bei den Zusammenstößen der Moleküle in Körperwärme umgewandelt werden. Dies bedeutet, daß Licht von derselben Schwingungszahl wie die Eigenschwingung des Elektrons besonders stark in Wärme umgewandelt wird, d. h. verschluckt, absorbiert wird.

Eigenperiode und chemische Stabilität.

Im Sinne dieser Auffassung wird man im allgemeinen erwarten dürfen, daß, je stärker im chemischen Sinne eine Bindung zwischen zwei Molekülen ist, um

so rascher die Eigenschwingungen der sie verknüpfenden Elektronen sein werden, daß also die starke Lichtabsorption weit im Ultraviolett liegen wird. In der Tat haben alle Verbindungen, die durch starke Affinitäten zusammengehalten werden, ihren Absorptionsstreifen weit im Ultraviolett.

Je schwächer eine Bindung ist, je leichter sie unter dem Einfluß verschiedener Agenzien, Wärme oder chemischer Reaktionen, spaltbar ist, um so schwächer wird die Elektronenbindung sein, um so weiter wir auch das Absorptionsgebiet dieser Bindung nach den langsameren Schwingungen, also dem sichtbaren Lichte zu, sich verschieben. Im Sinne dieser Auffassung hat jede Bindung ihr eigenes Absorptionsgebiet.

Theorie der Farbstoffe von Witt und Schütze.

Alle Umstände, welche die chemische Veränderlichkeit vergrößern und die Lockerung einer elektrischen Bindung begünstigen, werden in dem Sinne wirken, daß das Absorptionsgebiet aus dem Ultraviolett nach Violett, dann nach Rot zu sich verschiebt. Hieraus ergibt sich ganz grob schon die lange bekannte und wohl zuerst von Nietzki hervorgehobene Tatsache, daß die einfachsten für das Auge farbigen Verbindungen der organischen Chemie ihr Absorptionsgebiet im Ultraviolett und Violett haben, also gelbgrün bis gelb erscheinen. In dem Maße nun, wie durch Einführung neuer Gruppen der Farbstoff immer komplizierter und komplizierter wird, und er auch im allgemeinen immer zersetzlicher und zersetzlicher wird, verschiebt sich das Absorptionsband aus dem violetten Gebiet der gelben Farbstoffe in das blaue Spektralgebiet der roten Farbstoffe, dann nach Grün bei den Purpurfarbstoffen, nach Gelb bei den violetten Farbstoffen, endlich nach Rot bei den blaugrünen Farbstoffen.

Die Regel, die sich also herausgestellt hat, ist folgendermaßen zu formulieren (Witt 1876, Krüß 1885, Schütze 1892, Hartley 1879): Damit eine organische Verbindung gefärbt ist, d. h. im sichtbaren Spektrum absorbiert, muß sie einerseits bereits eine so weit gelockerte Bindung — meist handelt es sich um chemisch labile „Doppelbindungen“ — enthalten, daß das Absorptionsgebiet in das benachbarte Ultraviolett gedrungen ist (eine sogenannte chromophore Gruppe), dann aber Gruppen enthalten, durch welche eine weitere Lockerung der Bindung bewirkt wird, und durch die in der beschriebenen Weise der Absorptionsstreifen weiter in das sichtbare Gebiet hineingerückt wird. Diese Gruppen bezeichnet man als bathochrome Gruppen. Nur wenige Gruppen bewirken umgekehrt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens von Rot nach Violett — sogenannte hypsochrome Gruppen —, wohl aber wird das durch Addition von Wasserstoff bewirkt, da hierbei die Doppelbindung gesprengt, und die chromophore Gruppe vernichtet wird.

Chromophore Gruppen.

Hypso- und bathochrome Gruppen.

Wenngleich in dieser Weise mannigfache Beziehungen erkennbar sind, so sind wir zurzeit noch weit entfernt von einer vollständigen Beherrschung des Gebietes. Die Gründe hierfür liegen auf der Hand. Es ist in jedem Molekül eine ganze Anzahl von Bindungen und damit von Eigenschwingungen vorhanden, deren Wirkungen sich in komplizierter Weise übereinander lagern. Neben der Lage der Absorptionsgebiete kommt dann selbstverständlich auch

noch die Stärke der Absorption hinzu, und auch diese kann mannigfache Abstufungen haben.

Konstanz der Farbe.

Eine für die Chemie immerhin außerordentlich wichtige quantitative Beziehung haben die Messungen der letzten Jahre ergeben (Hantzsch 1906). Es hat sich, an einem großen Material geprüft, der Satz aufstellen lassen, daß jedem chemischen Individuum eine ganz bestimmte Farbe zukommt. Dem entsprechend zeigen z. B. sogenannte gesättigte chemische Verbindungen, die keine überschüssigen Affinitäten mehr besitzen und daher gelöst mit dem Lösungsmittel keine Verbindungen bilden, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden wären, in den verschiedensten Lösungsmitteln die gleiche Farbe. Jede Farbänderung, die beim Lösen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln oder beim Verdünnen auftritt, ist danach ein Zeichen dafür, daß irgend eine chemische Änderung stattgefunden hat.

Beersches Absorptionsgesetz.

Eine zweite für die Photochemie außerordentlich wichtige Beziehung, die mit der vorigen in Beziehung steht, ist ebenfalls in der letzten Zeit experimentell begründet worden: das sogenannte Beersche Absorptionsgesetz. Nach diesem Gesetz (Beer 1852) sollte die Lichtabsorption quantitativ nur abhängig sein von dem Produkt von Konzentration mal durchstrahlter Schichtdicke, d. h. von der durchstrahlten Menge. Auch hier haben die neueren Forschungen gezeigt, daß dieses Gesetz nur da gilt, wo beim Verdünnen keine merkliche Bindungsänderung eintritt (Hantzsch 1906).

Emissionsspektren.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete einer anderen Beziehung zwischen Farbe und chemischer Natur: auf dem Gebiete der Emission farbigen Lichtes durch glühende Dämpfe. Anknüpfend an die klassischen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen erweiterten zahlreiche Forscher die Kenntnisse auf diesem Gebiete. Mit der Vervollkommnung der Hilfsmittel, insbesondere mit der Anwendung der Photographie, stieg die Zahl der bekannten emittierten Linien eines Elementes sehr stark. Die Lage der Linien bezüglich der Wellenlänge erwies sich als außerordentlich konstant, es konnten große Atlanten der Spektren zusammengestellt werden, aber es schien nahezu unmöglich, Ordnung in die Mannigfaltigkeit dieser Linien hineinzubringen. Zwar gab es viele Andeutungen, daß bestimmte Gruppen von Linien in einem inneren Zusammenhang stehen und zu bestimmten „Serien" gehören, jedoch war der quantitative Zusammenhang noch nicht formuliert.

Gesetzmäßigkeit der Linienspektra. Balmersche Formel.

Einen außerordentlichen Fortschritt bedeutete es, als der Schweizer Forscher Balmer im Jahre 1885 zum erstenmal eine einfache Formel fand, welche die Wellenlängen der verschiedenen Wasserstofflinien einer der Wasserstoffserien zusammenfaßte. Diese Formel erwies sich als „genau", d. h. die Abweichungen von der mathematischen Formel liegen innerhalb der experimentellen Fehler.

Kayser und Runge.

Durch eine von Rydberg erweiterte Balmersche Formel ist es dann Kayser und Runge (1888) im Laufe der Jahre gelungen, die Linienspektra der meisten Elemente in Serien aufzulösen, deren einzelne Glieder sich nach der erweiterten Balmerschen Formel genau quantitativ bezüglich der Wellenlänge formulieren lassen.

Auch zwischen den Konstanten der erweiterten Balmerschen Formel und der chemischen Natur der zu vergleichenden Elemente sowie zwischen den Konstanten der einzelnen Serien eines Elementes ergaben sich weitgehende Beziehungen. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Beziehungen näher einzugehen, da die Spektroskopie im Abschnitt Physik ausführlich behandelt wird. Erwähnt sei nur, daß die hier erwähnte Theorie ihre Probe bestanden hat.

Beziehungen zum Atomgewicht.

Es ist Runge und Precht (1904) gelungen, durch rein spektrometrische Messungen das damals noch unbekannte Atomgewicht des Radiums, also eine rein chemische Konstante, mit ziemlicher Annäherung vorauszuberechnen.

Wenngleich wir auch hier also uns zurzeit in einem Stadium befinden, wo die ersten genauen quantitativen Beziehungen reiche Früchte für die Zukunft versprechen, so sind wir auch hier zurzeit doch noch weit entfernt, einen tieferen Einblick in den Zusammenhang dieser quantitativen Beziehungen mit anderen Beziehungen gewonnen zu haben. Die allgemeine Theorie der spektralen Gesetzmäßigkeit ist trotz mancher sehr wertvollen Andeutungen noch eine Sache der Zukunft.

Entstehung der Emissionsspektra.

In diesem Zusammenhange sei nur erwähnt, daß die ganze Frage der Entstehung der Spektra noch in vielen Hinsichten ungeklärt ist. Zahlreiche Forscher glauben, daß es sich hierbei um reine Glüherscheinungen handelt, bewirkt durch die hohe Temperatur der glühenden Dämpfe; andere wieder führen mit Recht eine ganze Anzahl von Gründen dafür an, daß es sich hier nicht um reine Temperaturstrahlung handelt, sondern daß die Strahlung durch chemische Vorgänge bedingt ist. So sei z. B. nur angeführt, daß die wohlbekannten Spektra der Alkalimetalle, z. B. die gelben Natriumlinien, wie sie beim Hineinbringen von Natriumsalz in die Bunsenflamme leicht zu erhalten sind, verschwindet, sobald man aus der Flamme jede Spur Sauerstoff ausschließt: in einer Flamme von Wasserstoff, die in Chlor verbrennt, gibt keines der Alkalimetalle seine charakteristischen Linien (Fredenhagen).

Chemoluminiszenz.

Daß chemische Vorgänge sogar bei niederer Temperatur Leuchterscheinungen bewirken können (sogenannte Chemoluminiszenz), ist durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. Insbesondere bei der Oxydation von Aldehyden und deren Derivaten können sehr prächtige Leuchterscheinungen beobachtet werden. Ob hierbei, wie die Theorie es erwarten läßt, eine Beziehung zwischen der Farbe der verschwindenden Stoffe besteht, muß die Zukunft lehren (Trautz 1908). Ebenso ist es eine Frage der Zukunft, ob die sogenannten Fluoreszenzerscheinungen, d. h. die Erscheinung, daß gewisse Stoffe beim Bestrahlen mit Licht ihrerseits nach allen Seiten Licht aussenden, chemischer Natur sind oder nicht. Jede Theorie der Resonanzerscheinungen der Lichtabsorption lehrt, daß die durch Licht erregten Elektronenschwingungen ihrerseits Ausgangspunkte für nach allen Seiten sich verbreitendes Licht der gleichen Wellenlänge sein müssen.

Fluoreszenz.

In der Tat ist eine derartige reine Resonanzfluoreszenz kürzlich in sehr schöner Weise experimentell realisiert worden (Wood 1908): Quecksilberdampf strahlt beim Belichten mit einer bestimmten ultravioletten Wellenlänge, die der Eigenschwingung des Quecksilberdampfes entspricht, seinerseits das ultraviolette

Licht nach allen Seiten aus. Hier handelt es sich um eine reine Resonanz, ohne daß plausible Gründe für irgendwelche chemische Änderung in dem aus vereinzelten Atomen bestehenden Quecksilberdampf angenommen werden könnten.

Bei der Fluoreszenz der zahlreichen organischen Verbindungen dagegen ist die Farbe des ausgestrahlten Lichtes regelmäßig eine andere als die des absorbierten. Die Tatsache, daß die Fluoreszenz offensichtlich an das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen — der Fluorophore — sowie an eine bestimmte Struktur des Moleküls gebunden ist (R. Meyer 1897), die Tatsache ferner, daß durch geeignete Hilfsmittel die Ausstrahlung des Lichtes so verzögert werden kann, daß sie auch nach Abstellen des erregenden Lichtes in Gestalt von Nachleuchten, der „Phosphoreszenz" auftritt, spricht für eine chemische Änderung.

Phosphoreszenz.

Auch bei den lange nachleuchtenden festen Lösungen von Schwermetallsulfiden in Erdalkalisulfiden — den sogenannten Phosphoren — wäre es dann naheliegend, eine chemische Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes anzunehmen. In der Tat sprechen auch andere Erfahrungen für diese Auffassung. Dem gegenüber sprechen andere Erfahrungen über gewisse einfache Beziehungen zwischen den Wellenlängen des erregenden Lichtes und des ausgestrahlten Lichtes für eine rein physikalische Natur des Phänomens. Auch hier muß die Zukunft die Antwort bringen.

Eine Hypothese über die Natur der photochemischen Vorgänge.

Neuere Untersuchungen über photochemische Vorgänge. Für derartige hier angenommene chemische Änderungen unter dem Einfluß des Lichtes ergibt ebenfalls die neuere Auffassung über die Art der Bindung der Atome untereinander weitgehende Hinweise. Wenngleich diese Hinweise wohl nur versuchsweise zu einer Theorie ausgearbeitet worden sind, so lohnt es sich doch, sie hier kurz zu erwähnen, weil sie jedenfalls in Zukunft berufen sein werden, eine wichtige Rolle in der Photochemie zu spielen.

Nach dieser Auffassung tritt chemische Änderung unter dem Einfluß des Lichtes dann ein, wenn infolge der Resonanz die Elektronen in so heftige Schwingungen geraten, daß ein negatives Elektron abgespalten wird. Der übrigbleibende Rest ist dann reaktionsfähig geworden und kann mannigfache Änderungen erleiden.

Wir sahen bereits, daß die Eigenschwingungszahl einer Bindung, resp. des Elektrons, um so größer ist, d. h. um so weiter im ultravioletten Licht liegt, je fester diese Bindung ist. Es wird also auch eine um so größere Energiemenge dazu gehören, um ein negatives Elektron aus dem Molekularverbande zu lösen, je weiter das Absorptionsgebiet im Ultraviolett liegt.

Nach der neueren Theorie von Planck und Einstein (1908) ist die hierzu erforderliche Energie direkt proportional der Schwingungszahl, und zwar soll der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der sonstigen speziellen Art der Bindung sein. Man wird andererseits annehmen müssen, daß die zur Abtrennung eines Elektrons erforderliche Energie um so leichter beim Einstrahlen von Licht von diesem wird aufgenommen werden können, je weniger die Energie

des Elektrons durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen sich in Körperwärme verwandelt.

Diese zuletzt angedeuteten Beziehungen können theoretisch in Zusammenhang gebracht werden mit der „Gestalt" des Absorptionsstreifens, d. h. mit der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge in unmittelbarer Umgebung der Eigenschwingungsperiode. Trägt man die Absorption über die Wellenlänge graphisch auf, so gibt die so entstehende „Absorptionskurve" die „Gestalt" des Absorptionsstreifens, die an die eines Berges erinnert. Eine theoretische Betrachtung macht es wahrscheinlich, daß die Umwandlung der eingestrahlten Lichtenergie in Körperwärme um so geringer ist, die vom Licht erregter Schwingungen des Elektrons um so heftiger sind, je höher und steiler die Absorptionskurve ist und umgekehrt. Je steiler und höher also die Absorptionskurve ist, je heftiger die durch Licht erregten Elektronenschwingungen sind, um so leichter werden Elektronen durch Licht abgespalten werden, und chemische Veränderungen möglich sein, um so eher wird mithin der Stoff lichtempfindlich sein.

Auch dieses Gebiet, die Beziehung der Lichtempfindlichkeit zu der Gestalt des Absorptionsstreifens, ist ein Zukunftsprogramm. Denn sowohl die experimentellen Hilfsmittel zur Erforschung der Absorptionsstreifen, wie die Theorie des Lichtes und der Lichtabsorption, sowie die Theorie der chemischen Bindungen sind gerade in unseren Tagen in so lebhafter Entwicklung begriffen, daß Beziehungen wohl erst zu erwarten sind, wenn sich die Sachlage auf all diesen zusammengehörigen Gebieten einigermaßen geklärt hat. Nicht zu vergessen ist, daß es sich bei den meisten bisherigen theoretischen Forschungen immer um wesentlich vereinfachte Annahmen: ein einziger Absorptionsstreifen, eine einfache chemische Reaktion, gehandelt hat. In Wirklichkeit aber sind im allgemeinen so viele Absorptionsstreifen vorhanden wie Bindungen, und es ist sicher, daß die photochemischen Vorgänge im allgemeinen komplizierter sind, als man geneigt ist anzunehmen.

Experimentelle Aufgaben der heutigen Photochemie.

Und so ist denn zum großen Teil unsere heutige photochemische Forschung damit beschäftigt, ganz im Sinne Bunsens und Roscoes rein experimentell zunächst das Tatsächliche bei photochemischen Reaktionen herauszulösen, um der zukünftigen Theorie ein gesichertes Versuchsmaterial zur Verfügung stellen zu können. Insofern schließen sich die meisten experimentell photochemischen Arbeiten unserer Zeit auch inhaltlich mehr oder weniger direkt an die früheren Untersuchungen, insbesondere an die klassischen Arbeiten von Bunsen und Roscoe an, und die Probleme, die zu lösen sind, sind die gleichen wie früher. Wir wollen sie im folgenden im einzelnen besprechen.

Photochemische Extinktion.

Die für die ganze Theorie der photochemischen Erscheinungen wichtige Frage, ob neben der gewöhnlichen Absorption des Lichtes, die den üblichen Absorptionsgesetzen folgt, noch eine besondere, durch die Reaktion bedingte photochemische Absorption einhergeht, wurde von Bunsen und Roscoe auf Grund nicht einmal ganz widerspruchsfreier Versuche bejaht. Spätere sorgfältige Versuche an demselben Gemenge von Chapman und Burgess (1896) ergaben wohl definitiv, wenigstens für diesen Fall, ein negatives Resultat. Bis

auf weitere Versuche müssen wir daher annehmen, daß ein im Licht reagierendes Gemenge genau ebenso das Licht absorbiert, wie sich aus der Absorption der getrennten Bestandteile berechnen ließe.

Geringe Temperaturempfindlichkeit photochemischer Vorgänge nach Goldberg.

Eine andere von Bunsen und Roscoe gelegentlich betonte Eigentümlichkeit hat sich in der Folge als außerordentlich charakteristisches Merkmal aller photochemischen Reaktionen erwiesen. Bunsen und Roscoe bemerkten, daß die Temperatur einen geringen Einfluß auf die Verbindungsgeschwindigkeit von Chlor und Wasserstoff im Lichte zeigt. In der Folge häuften sich bei anderen photochemischen Reaktionen ähnliche Beobachtungen, so daß im Jahre 1906 Goldberg auf Grund eines reichhaltigen Versuchsmaterials den Satz aufstellen konnte, daß sämtliche photochemischen Reaktionen einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit haben. Dieser Satz ist um so bemerkenswerter, als für nicht photochemische Reaktionen — wir wollen sie in der Folge kurz als Dunkelreaktionen bezeichnen — van't Hoff (1887) schon früher ebenfalls ein allgemeines Gesetz aufgestellt hatte, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10^0 Temperatursteigerung um je 150—200% zunimmt.

Nach der Goldbergschen Zusammenstellung beträgt die Geschwindigkeitszunahme photochemischer Reaktionen für je 10^0 Temperaturzunahme nur etwa 10%. Als besonders bemerkenswert mag gleich hier erwähnt werden, daß in den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Reaktion im Dunkeln und im Licht untersucht worden ist, die Dunkelreaktion einen großen, die Lichtreaktion einen kleinen Temperaturkoeffizienten hatte.

Induktion, Deduktion.

Einen sehr großen Teil der experimentellen Arbeit widmeten Bunsen und Roscoe der bereits Seite 306 erwähnten Induktion und Deduktion, einer Erscheinung, die offenbar die Auffindung einfacher Beziehungen bezüglich des zeitlichen Verlaufes stört. Da bereits in ihren Arbeiten diese Induktions- und Deduktionserscheinung in vielen Hinsichten einen etwas regellosen Charakter hat, so hat gerade diese Erscheinung zu einer großen Menge zum Teil mit außerordentlichem Aufwand von experimenteller Geschicklichkeit ausgeführter Arbeiten Veranlassung gegeben.

Zunächst stellte Pringsheim (1887) fest, daß eine andere, schon von Draper (1843) beobachtete Erscheinung in irgend einem Zusammenhang mit der Induktion und Deduktion stehen müsse. Draper hatte beobachtet, daß bei plötzlicher Belichtung von Chlor und Wasserstoff eine plötzliche, vorübergehende Volumenzunahme des Gemenges eintritt, die nach Versuchen von Pringsheim nicht einfach durch die Lichtabsorption und die damit verbundene Erwärmung erklärt werden kann, vielmehr mit irgend einer chemischen Reaktion verknüpft sein muß. Nach Annahme von Pringsheim konnte es sich hierbei um die Bildung eines Zwischenstoffes handeln, der die eigentliche Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bewirkt, und dessen Entstehung während der Induktionsperiode das allmähliche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Überhaupt lassen sich alle weiteren Versuche, die Induktion und Deduktion zu erklären, in zwei Klassen teilen: Einmal wird die zu prüfende Annahme gemacht, daß während der Induktionsperiode ein Stoff entstehe, der die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte begünstigt, also ein sogenannter positiver Katalysator, oder aber es wird umgekehrt angenommen, daß während der Induktionsperiode ein Stoff verschwindet, der die Lichtreaktion hemmt, also ein Verzögerer, ein negativer Katalysator.

Wichtig für beide Klassen von Erklärungen war der von zahlreichen Forschern erbrachte Nachweis, daß die Erscheinungen der Deduktion und Induktion keineswegs sich auf die von Bunsen und Roscoe untersuchte photochemische Chlorwasserstoffbildung beschränken, sondern daß bei sämtlichen Lichtreaktionen, bei denen Chlor verschwindet, ähnliche Erscheinungen auftreten.

Aktivierung von Chlor.

Wichtig war ferner der Befund, daß für die Induktion und Deduktion nur das Chlor verantwortlich zu machen ist, nicht aber der Wasserstoff resp. das ganze Gemenge. Es wurde festgestellt, daß man Chlor für sich durch Belichten „aktivieren" kann, derart, daß es jetzt, mit Wasserstoff vermischt, ohne vorherige Induktionsperiode sofort im Licht die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Es wurde hierbei auch festgestellt, daß nur die Induktionszeit abgekürzt, nicht aber die maximale stationäre Geschwindigkeit verändert wird. Ferner wurde gefunden, daß durch die Vorbelichtung des Chlors nur seine photochemische Aktivität verändert wird, wahrscheinlich nicht aber seine Reaktionsfähigkeit in Dunkelreaktionen: läßt man vorbelichtetes Chlor unmittelbar darauf im Dunkeln auf verschiedene Stoffe reagieren, so scheint es nach den allerdings widersprechenden Versuchen, daß es genau ebenso reagiert, wie nicht vorbelichtetes Chlor im Dunkeln reagieren würde.

Photochemische Katalyse durch Chlor.

Für die Annahme, daß das verwendete Chlor im Licht irgendwelche Änderung erleidet, und daß Stoffe entstehen, welche die Reaktion im Licht beschleunigen, spricht auch der Nachweis, daß man die Bildung derartiger Stoffe, ohne daß ihre chemische Natur vollkommen erkannt wäre, direkt nachweisen kann. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Aktivierung nur eintritt, wenn das Chlor feucht ist, und daß ferner beim Belichten irgendwelche Stoffe entstehen, welche die Kondensation von übersättigtem Wasserstoff begünstigen. Als solche Stoffe wurden teils Komplexe zwischen Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff angenommen, teils aber (Weigert) elektrisch geladene heterogene Teilchen, „Kerne", an denen dann im Licht Reaktionen stattfinden sollten. Weigert (1907) kam zu seiner Auffassung auf Grund zahlreicher Analogien. Er fand, daß bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen nachweislich derartige heterogene Beschleuniger entstehen. Er konnte aber ferner nachweisen, daß die Aktivierung des Chlors sich nicht bloß auf solche Reaktionen beschränkt, bei denen Chlor selbst chemisch verändert wird, sondern daß auch zahlreiche andere chemische Vorgänge durch Anwesenheit von Chlor im Licht außerordentlich beschleunigt werden.

Die Zersetzung von Ozon im Licht, die Vereinigung von Sauerstoff und schwefliger Säure, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff — alle diese

Reaktionen wurden durch Licht bei Anwesenheit von Chlor außerordentlich stark beschleunigt. Bei der Zersetzung von Ozon durch Licht stellte sich ferner eine strenge Proportionalität zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit und der vom Chlor absorbierten Lichtmenge ein, so daß die Veränderung des Chlors im Licht als das Primäre und allen Reaktionen Gemeinsame angenommen werden mußte. Daß es sich um einen heterogen verteilten Katalysator handeln könne, schloß Weigert daraus, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration die gleiche ist wie bei den von den Dunkelreaktionen her bekannten analogen Fällen von Reaktionsbeschleunigungen durch heterogene Katalysatoren.

Alle diese Fragen, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration und von der Lichtstärke, bilden Probleme für sich, die weiter unten noch im Zusammenhang besprochen werden müssen.

Hemmung der Photochlorierungen durch Sauerstoff.

Bei der anderen Klasse von Erklärungen wurde angenommen, daß durch Belichten des Chlors ein negativer Katalysator verschwindet. Auch diese Auffassung gestattet fast alle Erscheinungen zu erklären. Schon Bunsen und Roscoe stellten fest, daß Hinzufügen von Sauerstoff zum lichtempfindlichen Chlorwasserstoffgemenge die Lichtreaktion außerordentlich verzögert.

Ähnliche Verzögerungen wurden später auch für alle bisher bekannten anderen photochemischen Vorgänge erkannt, bei denen Chlor beteiligt ist, so daß man den allgemeinen Satz aussprechen kann: Anwesenheit von Sauerstoff hemmt die Photochlorierung (Luther und Goldberg 1906).

Bei diesen Versuchen wurde nun ferner festgestellt, daß bei vielen dieser photochemischen Reaktionen nachweislich Sauerstoff in irgendwelcher Weise gebunden wird, jedenfalls als solcher verschwindet. Es liegt nun nahe, die Induktion dadurch zu erklären, daß beim Belichten Sauerstoff auf diese Weise aus dem lichtempfindlichen Gemenge in zunehmendem Maße verschwindet, und daß deshalb die von ihm ausgeübte Hemmung zunehmend vermindert wird. Gestützt wird diese Annahme durch die von Mellor erbrachte Tatsache, daß es außerordentlich schwierig ist, Chlor sauerstoffrei zu erhalten, daß also sämtliche Versuche sozusagen von vornherein durch Sauerstoff vergiftet sind.

Die Deduktion läßt sich nach dieser Annahme dadurch erklären, daß beim Verdunkeln aus den weniger belichteten inneren Schichten des Gemenges oder von den Wänden des Gefäßes erneut Sauerstoff nachdiffundiert. Nicht ausgeschlossen ist übrigens, daß auch andere zufällige Verunreinigungen z. B. Ammoniak ein Rolle spielen.

Versuch einer Erklärung der Sauerstoffhemmung.

Welcher Art diese Hemmungen durch Sauerstoff sein können — die Hemmung durch Sauerstoff ist übrigens bei zahlreichen anderen photochemischen Reaktionen beobachtet worden —, geht aus Versuchen von Winther (1909) hervor, welche zugleich eine Deutung der Erscheinungen der Lichtkatalyse ergaben. Es war bereits von zahlreichen Forschern festgestellt worden, daß Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure lichtempfindlich sind. Derartige Gemenge sind sogar wiederholt zu aktinometrischen Zwecken benutzt worden, in

der Annahme, daß es sich hier um eine gut reproduzierbare konstante Erscheinung handele. Winther gelang nun der Nachweis, daß die photochemische Zersetzung dieser Gemenge, die zur Ausscheidung von einem Kalomelniederschlag und zur Entwicklung gasförmiger Kohlensäure führt, nicht, wie angenommen, dem Gemenge selbst zukommt, sondern einer fast stets vorhandenen Verunreinigung durch Eisensalze. Es konnte nachgewiesen werden, daß, je weitgehender die Reinigung der beiden Komponenten getrieben wurde, um so geringer die Lichtempfindlichkeit war, daß andererseits außerordentlich geringfügige Zusätze von Eisensalzen die Lichtempfindlichkeit sehr stark erhöhten. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß Anwesenheit von Sauerstoff die Kalomelfällung hemmt, aus dem Grunde, weil zunächst erst das durch Sauerstoff entstandene Eisenoxydsalz im Licht von dem Oxalat zu Eisenoxydulsalz reduziert werden mußte.

Wir haben also hier bei der Erklärung der hemmenden Wirkung des Sauerstoffes einen vollkommen gleichen Entwicklungsgang vor uns, wie er in der Dunkelchemie in analogen Fällen zur Erklärung ähnlicher Verzögerungserscheinungen (negativer Katalysen) angewandt worden ist. In sämtlichen Fällen der negativen Katalysen in der Dunkelchemie, die genauer untersucht wurden, hat es sich herausgestellt, daß es sich hierbei um Bindung oder Unwirksammachung eines spurenhaft als Verunreinigung vorhandenen oder eventuell absichtlich zugesetzten beschleunigenden Stoffes (positiven Katalysators) handelt.

Es scheint mithin, daß das Primäre stets die positive Katalyse ist. In diesem Sinne also stehen sich die beiden Erklärungsmöglichkeiten der Induktion nicht einmal gegensätzlich gegenüber, und das Studium der Erscheinung der Photokatalyse im allgemeinen gewinnt eine erhöhte Bedeutung, da der positive Katalysator der Photochlorierungen noch keineswegs festgestellt ist.

Photokatalyse.

Unter Photokatalyse müssen wir die Erscheinung verstehen, daß eine Reaktion weder durch Licht allein, noch durch Zusatz eines Katalysators allein merklich beschleunigt wird, wohl aber, daß Anwesenheit von diesem Katalysator zusammen mit dem Belichten die Beschleunigung ergibt.

Derartige Photokatalysen sind außerordentlich zahlreich bekannt. In der organischen Chemie ist z. B. eine ganze Reihe von Umwandlungen bekannt, die durch Licht bei Gegenwart von Jod bewirkt werden. In der Lichttherapie wird ebenfalls bereits empirisch weitgehend von derartigen Lichtkatalysen Gebrauch gemacht, insofern als Bakterien durch Licht bei Anwesenheit von Farbstoffen getötet werden. In den photokatalytischen Eigenschaften des Chlors lernten wir oben ein weiteres Beispiel kennen.

Naheliegend zur Erklärung derartiger Photokatalysen und in manchen Fällen qualitativ wahrscheinlich gemacht ist die Annahme, daß der Photokatalysator im Licht einerseits chemisch verändert wird, hierdurch die Reaktion bewirkt, durch die anwesenden Stoffe aber wieder vollständig oder zum Teil regeneriert wird.

In vielen Fällen haben sich die vermuteten Zwischenprodukte, wie bei den Versuchen von Winther erwähnt wurde, qualitativ nachweisen lassen. In anderen Fällen ist es auch gelungen, die Reaktion tatsächlich nach dem soeben besprochenen Schema in eine Reihe von Folgereaktionen aufzulösen. In einem Falle ist sogar quantitativ der Beweis erbracht worden, daß die gesamte Reaktion unter dem Einfluß von Licht bei Gegenwart des Photokatalysators sich als genaue Summe der einzelnen Lichtreaktionen und der Folgereaktionen auffassen läßt. Da diese Reaktion uns auch später von Interesse sein wird, so mag sie hier kurz erwähnt werden. Es handelt sich um folgende Reihe von chemischen Vorgängen. Wird Sauerstoff durch eine Lösung von phosphoriger Säure geleitet, so tritt weder im Licht noch im Dunkeln eine merkliche Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein. Setzt man aber dem Gemenge etwas Jodwasserstoff hinzu und belichtet das Gemenge, so tritt jetzt Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure ein, und man kann quantitativ die Gesamtreaktion in folgende Teilreaktionen zerlegen: 1. Oxydation des lichtempfindlichen Jodwasserstoffs durch den eingeleiteten Sauerstoff im Licht zu Jod und Wasser. 2. Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Jod, wobei letzteres wieder zu Jodwasserstoff regeneriert wird. Diese zweite Reaktion ist unabhängig von der Belichtung und liefert immer wieder neuen Jodwasserstoff, so daß dieser also als Photokatalysator für die Oxydation bezeichnet werden kann (Luther und Plotnikow).

Schwierigkeit photochemischer Messungen.

Alle diese Auseinandersetzungen über Induktion, Deduktion, negative und positive Photokatalyse sollen in erster Linie dazu dienen, zu zeigen, wie schwer es ist, eine unbeeinflußte „reine" photochemische Reaktion ausfindig zu machen. Nur an solchen aber können die Gesetze der chemischen Lichtwirkungen, wie sie Wittwer, Bunsen und Roscoe feststellen wollten, erkannt werden. Eine der ersten Aufgaben der experimentellen Photochemie ist daher, solche „reine" Reaktionen zu suchen und zu untersuchen.

Auch in anderen Hinsichten sind mancherlei Schwierigkeiten zu überwinden, so daß wir uns zurzeit in dem Stadium befinden, daß jeder Fortschritt in der experimentellen Technik der Erforschung photochemischer Reaktionen einen wesentlichen Fortschritt der gesamten Photochemie bedeutet.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß es nur verhältnismäßig wenige Reaktionen gibt, die so rasch verlaufen, daß man sie auch bei künstlichem Licht studieren kann. Solange man auf das stark veränderliche Sonnenlicht beschränkt ist, kann man nur durch stete Vergleichsversuche, die wiederum meist auf unbewiesene Tatsachen gegründet sind, quantitative Ergebnisse zu erlangen hoffen. Bei den künstlichen Lichtquellen ist es aber erfahrungsmäßig ebenfalls außerordentlich schwierig, vollkommene Konstanz zu garantieren, und so läuft denn die fundamentale Frage über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtstärke sowie von der Konzentration der reagierenden Bestandteile zum großen Teil auf die rein praktische, bisher nur unvollkommen gelöste Frage der Herstellung einer hinreichend lichtstarken und konstanten Licht-

quelle hinaus. Vorläufig sind daher alle die weiter zu besprechenden Beziehungen nur mehr angenähert quantitativ.

Selbst wenn man eine hinreichende lichtstarke und konstante Lichtquelle zur Verfügung hätte, würden die Gesetze der Lichtschwächung dieser Lichtquelle noch mannigfache Schwierigkeiten bereiten. Denn einmal muß die auf die vorderste Schicht des lichtempfindlichen Gemenges auffallende Lichtstärke in gesetzmäßiger Weise verändert werden können, ferner aber muß man bei den Rechnungen berücksichtigen, daß die Lichtstärke im Innern des Gefäßes von Schicht zu Schicht veränderlich ist, in dem Maße wie das Licht tiefer in das Gemenge eindringt und durch Absorption geschwächt wird. Jede Schicht steht also unter dem Einfluß eines verschieden starken Lichtes, erleidet eine verschieden rasche Änderung der Konzentration und damit ihrerseits der Lichtabsorption, und nur die beiden extremen Fälle, daß man entweder so energisch rührt, daß das ganze Gemenge während der Reaktion praktisch dieselbe Zusammensetzung hat, oder daß man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß jede Schicht ihr eigenes Schicksal hat, sind der Rechnung zugänglich. Diese Rechnung aber muß sich wiederum auf die Annahme stützen, daß eine besondere photochemische Lichtabsorption nicht vorhanden ist, und daß die für wenige Stoffe streng gefundene Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Konzentration und Schichtdicke auch für den betrachteten Fall gilt.

Will man sich von diesen speziellen Annahmen freimachen, so gestatten wiederum nur die beiden extremen Fälle eine gewisse vereinfachte Rechnung. Einmal der Fall, daß die Lichtabsorption im Gefäß sehr gering ist und nur wenige Prozente des auffallenden Lichtes beträgt, oder daß das Licht vollständig vom reagierenden Gemenge absorbiert wird. Ersteren Fall erreicht man durch hinreichend dünne Schichten oder geringe Konzentration, besonders endlich durch Bestrahlen des lichtempfindlichen Gemenges von beiden Seiten, den zweiten Fall durch hinreichend dicke und konzentrierte Schichten. In Anbetracht dieser rein experimentellen Schwierigkeiten können die Ergebnisse der bisherigen Versuche über die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Lichtstärke zurzeit nur eine bedingte Genauigkeit besitzen.

Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtstärke.

Bezüglich des Einflusses der Lichtstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit nahm man bei allen früheren aktinometrischen Versuche stillschweigend an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst vergleichbaren Bedingungen proportional der Lichtstärke ist. Innerhalb der Genauigkeit ihrer Messungen bestätigten Bunsen und Roscoe diesen Satz quantitativ.

Auch spätere Messungen haben die Gültigkeit teils mit größerer, teils mit geringerer Annäherung gefunden. Dem gegenüber stehen wieder andere Messungen, welche dieses Gesetz als nicht streng gültig bezeichnen. Im Zusammenhang damit steht die bis jetzt noch ungelöste Frage, ob es eine „Schwelle", d. h. eine untere Grenze für die photochemisch wirksame Lichtstärke gibt, oder nicht.

Einfluß der Konzentration.

Ebenso ungelöst ist das wichtige Problem, die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eindeutig zu

bestimmen. Den ersten Versuch der Lösung finden wir bei Wittwer (1852). Bunsen und Roscoe haben nur negative Beiträge zu der Lösung des Problems insofern gebracht, als sie aus ihren Versuchen schlossen, daß Überschüsse gegenüber dem theoretischen Verhältnis sowohl von Wasserstoff wie von Chlor die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht stark herabsetzen.

Inwieweit diese Verzögerung durch zufällig mit hineingebrachte Verunreinigungen hervorgerufen war, läßt sich bis auf weitere Versuche nicht entscheiden, jedenfalls legten sie der Angelegenheit nicht die Bedeutung bei, die ihr jetzt zugeschoben wird, wo auf dem Gebiete der Dunkelreaktionen in weitgehendstem Maße die Gesetze der chemischen Kinetik bekannt sind. Die Gesetze der chemischen Kinetik, d. h. der Lehre von den Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der reagierenden Stoffe, sind durch van't Hoff (1887) zu einem gewissen Abschluß gelangt, und auf diese Beziehungen muß hier kurz eingegangen werden.

Ordnung einer Dunkelreaktion.

Wenn irgend ein Vorgang, dessen Anfangs- und Endzustand wir kennen, und in welchem α, β, usw.-Moleküle der Stoffe A, B, usw. sich umwandeln in δ, ϵ, usw.-Moleküle der Stoffe D, E, usw., den wir also schematisch durch die Formel $\alpha A + \beta B + \ldots = \delta D + \epsilon E \ldots$ darstellen können, zeitlich so langsam verläuft, daß wir den Fortgang der Reaktion verfolgen können, so ergibt sich nach van't Hoff die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Abnahme pro Zeiteinheit der Konzentration eines der verschwindenden Stoffe resp. die damit in einfacher Weise verknüpfte zeitliche Zunahme der Konzentration eines der entstehenden Stoffe durch die Beziehung: die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional $(C_A)^a \times (C_B)^b \times \ldots$. In dieser Formel bedeutet (C_A), (C_B) ... die Konzentrationen der Stoffe A, B ... Die experimentell zu bestimmenden Exponenten a, b usw. bezeichnet man als die Ordnung, mit der die Stoffe A, B, C usw. an der Reaktion teilnehmen. Nach der Theorie von van't Hoff sollen diese Exponenten bei einfachen Reaktionen identisch sein mit den Molekularkoeffizienten der Umsetzungsgleichung, also $a = \alpha$; $b = \beta$ usw. Jede Abweichung von dieser Beziehung gestattet Schlüsse über den intimen Verlauf des nur als Bruttoumsatz bekannten Vorganges, und die Bestimmung der Ordnung eines Reaktionsverlaufes hat daher zu zahlreichen Forschungen Veranlassung gegeben, mit dem Endzweck, den Mechanismus oder das Schema, nach dem sich der untersuchte Vorgang im einzelnen abspielt, aufzuklären.

Vergleich von Licht- und Dunkelreaktionen.

Naheliegend war daher auch bei photochemischen Reaktionen das Bestreben, die Ordnung des Vorganges festzustellen und hieraus Schlüsse auf seinen Mechanismus zu ziehen.

Es muß zunächst berücksichtigt werden, daß der Begriff der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit ein wesentlich anderer sein muß als in der Dunkelchemie. Während in dieser unabhängig von der Größe und Gestalt des Gefäßes bei jeder Temperatur und Konzentration in jedem Raumelemente zeitlich der gleiche Vorgang stattfindet, ist es bei photochemischen Reaktionen natürlich anders. Hier erleiden die vordersten Schichten die stärkste Änderung, die weiter abliegenden zunehmend geringere, so daß streng genommen

nicht die Änderung der Konzentration, sondern die Änderung der Menge ein Maß für den stattgefundenen Umsatz ist.

Selbstverständlich muß bei diesen Untersuchungen der Einfluß der Konzentration auf die Lichtstärke besonders berücksichtigt werden. Denn mit steigender Konzentration nimmt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit an sich zu, andererseits aber umgekehrt die Lichtstärke im Innern ab.

Eine mathematische Analyse zeigt nun, daß durch diese Abnahme der Lichtstärke die gemessene Ordnung stets kleiner sein muß als die wahre, die sich nur bei verschwindend geringer Lichtabsorption (also z. B. in sehr dünnen Schichten) auch experimentell ergeben würde.

Ordnung der Lichtreaktionen.

Wenn man alle diese Umstände berücksichtigt, so ergibt sich auf Grund der bisher quantitativ durchgemessenen photochemischen Reaktionen folgendes Bild: Stets ist in einem Gemenge ein Stoff als der eigentlich im Licht veränderliche anzusehen — in den bisher besprochenen Fällen war das z. B. das Chlor —, und die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit für diesen eigentlich lichtempfindlichen Stoff ist mit Ausnahme einiger weniger Fälle, die sich aber leicht deuten lassen, gleich 1, d. h. bei gegebener Lichtstärke ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration dieses lichtempfindlichen Stoffes. Sie ist im übrigen ferner proportional dem Produkt der potenzierten Konzentrationen der übrigen „licht u n empfindlichen" Stoffe.

Man kann die Beziehung auch folgendermaßen formulieren: Die photochemisch umgesetzte Menge des lichtempfindlichen Stoffes ist proportional der von ihm absorbierten Lichtenergie. Dieser Satz wurde von Lasareff (1907) durch sorgfältige Messungen der spektralen Lichtempfindlichkeit von Farbstofflösungen bestätigt.

Spezifische Natur der Lichtreaktionen.

In den wenigen Fällen, wo ein und dieselbe Gesamtreaktion sowohl im Dunkeln wie im Licht hat quantitativ studiert werden können, hatte sich herausgestellt, daß die Ordnung im Dunkeln und im Licht eine verschiedene ist. Dies würde im Sinne der obigen Ausführungen über die Beziehung zwischen Reaktionsordnung und Reaktionsweg bedeuten, daß im Lichte die Reaktion auf einem anderen Wege erfolgt als im Dunkeln.

Wir hätten damit die Entscheidung der uralten Streitfrage, ob es sich bei der Lichtwirkung nur um eine Beschleunigung des auch im Dunkeln meßbaren Vorganges handelt, wie das Gay Lussac u. a. dachten, oder ob die Lichtreaktion, wie Scheele und Berthollet annahmen, ein Vorgang sui generis ist, der sich nur zu der Dunkelreaktion hinzuaddiert. Alle Erfahrungen sprechen zurzeit zugunsten der letzteren Auffassung, nicht nur die eben erwähnte Verschiedenheit der Reaktionsordnung derselben Dunkel- und Lichtreaktion, sondern auch der verschiedene Temperaturkoeffizient die verschiedene Wirkung von Katalysatoren und endlich häufig die Verschiedenheit der Endprodukte. Es sind z. B. eine Reihe von Vorgängen bekannt, bei denen unter dem Einfluß des Lichtes aus denselben Anfangsprodukten andere Endprodukte entstehen als im Dunkeln. Es sind ferner eine Anzahl Verbindungen

bekannt, die es bisher nur gelungen ist mit Hilfe von Belichten herzustellen. Lange Zeit war es z. B. das von Davy aus Chlor und Kohlenoxyd im Licht hergestellte Chlorkohlenoxyd, das von ihm deshalb den Namen Phosgen — „im Lichte entstanden" — erhielt, bis es erst später gelang, es auch ohne Einwirkung von Licht herzustellen. Aber auch heute kennen wir eine Anzahl von Vorgängen, die nur mit Hilfe von Licht realisiert werden können. (Klinger, Ciamician und Silber.)

Umkehrbare Lichtreaktionen.

Wie wir sahen, werden photochemische Reaktionen häufig von nicht lichtempfindlichen Folgereaktionen begleitet. Von ganz besonderem Interesse ist der Fall, daß der im Licht entstandene Stoff sich freiwillig wieder in den ursprünglichen zurückverwandelt. Bei den meisten bekannten Vorgängen ist dies nicht der Fall. Bei den meisten Reaktionen müssen wir vielmehr auf Grund unserer Kenntnis der Stabilität des im Licht verschwindenden und entstehenden Systems annehmen, daß das im Licht entstehende System, chemisch gesprochen, das stabilere ist. Es können aber nur solche Vorgänge chemisch freiwillig stattfinden, bei denen ein instabileres System in ein stabileres übergeht. Wenn also durch Licht die Entstehung eines stabileren Systems bewirkt wird, so handelt es sich letzten Endes nur um die Beschleunigung eines an und für sich möglichen, nur häufig mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit stattfindenden Vorganges. Wenn dagegen die im Licht entstandenen Stoffe freiwillig sich in die ursprünglichen Stoffe umwandeln können, so müssen sie notwendigerweise, chemisch gesprochen, instabiler sein als die ursprünglichen, sie müssen eine größere Umwandlungstendenz — ein größeres „thermodynamisches Potential" — haben als die ursprünglichen. Wenn sie also durch Einwirkung von Licht entstehen, so muß in diesem Fall das Licht entgegen den chemischen Kräften Arbeit leisten. Es ergibt sich so die bereits von Helmholtz aufgestellte Klassifizierung der photochemischen Vorgänge, einmal in solche, bei denen das Licht insgesamt keine chemischen Kräfte, vielmehr nur eine Reaktionsträgheit zu überwinden hat und im wesentlichen nur an und für sich mögliche Vorgänge beschleunigt, und zweitens in solche, bei denen das Licht chemische Arbeit leistet und die Energie des Lichtes in Gestalt der chemischen Energie des entstandenen labileren Stoffes gespeichert wird. Für die Ausnutzung der Lichtenergie sind selbstverständlich die Vorgänge der zweiten Klasse von allergrößter Bedeutung, da nur in ihnen die Lichtenergie gewonnen wird, während in der ersten Klasse im besten Fall nur ein Zeitgewinn zu verzeichnen ist. Es mag gleich hier daran erinnert werden, daß der für die ganze Entwicklungsgeschichte des organischen Lebens auf unserer Erde so außerordentlich wichtige Prozeß, der sich in der grünen Pflanze abspielt, zu dieser zweiten Klasse gehört. Wir kommen weiter unten darauf zurück.

Photochemische Gleichgewichte.

Von allergrößtem Interesse ist es natürlich, die Gesetze der Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie, wenn auch zunächst nur rein beschreibend, kennen zu lernen. Leider sind bisher nur verhältnismäßig wenige

umkehrbare photochemische Vorgänge bekannt, und von diesen ist eigentlich nur einer hinreichend genau studiert, es ist das die Umwandlung von gelöstem oder dampfförmigem Anthracen in das polymere Dianthracen (Luther und Weigert 1905). Es sei gleich hier bemerkt, daß Dianthracen zu den Stoffen gehört, die bisher nur auf photochemischem Wege hergestellt werden konnten. Das im Licht entstandene Dianthracen wandelt sich freiwillig (im Licht und im Dunkeln gleich schnell) in Abhängigkeit von seiner Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel in Anthracen zurück. Wir können also, indem wir Anthracen durch Licht in Dianthracen umwandeln, die Lichtenergie in Gestalt des chemisch labileren Dianthracens anhäufen und durch geeignete Vorrichtungen die freiwillige Rückbildung des Dianthracens in Anthracen arbeitsleistend verwenden.

Bei der Belichtung einer Anthracenlösung wird das entstandene Dianthracen, wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist, so daß es gelöst bleibt, sich in dem Maße schneller und schneller in Anthracen zurückverwandeln, je höher seine Konzentration steigt. Es muß also in jedem Falle bei dauernder Belichtung schließlich ein Zustand eintreten, wo in jedem Moment gleichviel Anthracen in Dianthracen durch Licht, wie umgekehrt freiwillig Dianthracen in Anthracen sich umwandeln. Die Zusammensetzung der Lösung wird sich bei weiterem Belichten nicht mehr ändern, es wird ein Dauerzustand eintreten, den man als „photochemisches Gleichgewicht" bezeichnet hat. Dieses photochemische Gleichgewicht unterscheidet sich aber prinzipiell von den chemischen Gleichgewichten, die man in der Dunkelchemie kennt.

Unterschied zwischen photochemischen und Dunkelgleichgewichten.

Bringt man etwa ein Gemenge von Alkohol und Essigsäure zusammen, so werden sie Essigester und Wasser bilden, bis die Konzentration dieser letzteren Stoffe einen bestimmten Betrag erreicht hat — bis chemisches Gleichgewicht eingetreten ist. Denselben Endzustand wird man erreichen, wenn man von den entsprechenden Mengen Essigester und Wasser ausgeht. Überläßt man dieses Gleichgewichtsgemenge in einem Gefäß, das keine Wärme durchläßt, also etwa in einer ideal vollkommenen Thermosflasche, sich selbst, so wird keinerlei Änderung eintreten. Anders ist es mit einem photochemischen Gleichgewicht, denn sobald man die Lichtzufuhr abschneidet, hört die Dianthracenbildung auf, und es bleibt nur die Rückverwandlung des vorhandenen Dianthracens übrig, die so lange stattfindet, bis das Dunkelgleichgewicht erreicht ist.

Beim photochemischen Vorgang handelt es sich also wesentlich nicht um einen wahren Ruhezustand, sondern um einen „stationären" Dauerzustand, etwa vergleichbar mit dem konstanten Niveau eines Sees, dessen Wasserspiegel durch konstanten Zu- und Abfluß geregelt ist, der sich aber sofort ändert, sobald der Zu- oder Abfluß geändert wird, während das Dunkelgleichgewicht dem konstanten Niveau einer hermetisch abgeschlossenen Wassermenge entspricht. Es ist infolgedessen wohl auch vergeblich, die Gesetze der chemischen Dunkelgleichgewichte auf diese stationären Zustände zu übertragen und sie überhaupt mit ihnen in Parallele zu setzen.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der maximalen Dianthracenkonzentration bei gegebenem Licht von der Konzentration des Anthracens zu formulieren. Es ist versucht worden, sie in Abhängigkeit von der duch Anthracen absorbierten Lichtmenge zu bringen. Wenn man auch die allerdings recht ungenauen Bestimmungen des Bruchteiles des Lichtes in Rechnung zieht, welcher vom Lösungsmittel und dem Dianthracen selbst verschluckt wird, so ergibt sich, daß mit steigender Anthracenkonzentration die stationäre Dianthracenkonzentration immer noch steigt, wenn schon längst praktisch alles auffallende Licht vom Anthracen verschluckt wird.

Es ist auch versucht worden (Byk, Weigert 1908), die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung nicht so zu berechnen, daß gleichen absorbierten Lichtmengen gleiche chemische Umsätze entsprechen, sondern gleiche Leistungen an chemischer Arbeit, eine Annahme, die mancherlei für sich hat, die aber auf zu enger experimenteller Basis steht, um schon jetzt verallgemeinert werden zu können. Diese letztere Annahme steht wiederum in Beziehung zu den oben erwähnten Annahmen der neueren Strahlungstheorie, daß zur Abtrennung eines Elektrons aus dem Molekülverband eine ganz bestimmte, von der Wellenlänge abhängige Energie erforderlich ist.

Alle diese und ähnliche Ansätze, z. B. die Bezugnahme auf die Temperatur der Lichtquelle (Warburg 1907), verlieren durch den Umstand an Wert, daß eigentlich nur ganz wenige genau untersuchte Fälle von umkehrbaren Gleichgewichten bekannt sind.

Weitere umkehrbare photochemische Vorgänge. Untersuchungen von Coehn.

Durch die ultravioletten starken technischen Lichtquellen: Metallbogenlicht, Quarz-Quecksilberdampflampe usw. ist es zwar gelungen, eine ganze Reihe von Reaktionen entgegen der Stabilität, also unter Aufwand von chemischer Arbeit, aufzufinden (Coehn 1906), doch steht deren quantitative Untersuchung noch aus. Eine Reihe von Farbenänderungen im Licht, die im Dunkeln wieder verschwinden — Phototropie —, sowie die Phosphorescenzerscheinungen gehören vielleicht ebenfalls hierher. Der Chemismus dieser Vorgänge ist noch nicht aufgeklärt.

Häufigkeit lichtempfindlicher Vorgänge.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Frage zu untersuchen, wo am ehesten derartige umkehrbare Vorgänge zu finden sein werden, und wo überhaupt photochemische Vorgänge zu suchen sind. Diese Frage läßt sich wohl nach unserer Kenntnis dahin beantworten, daß jeder Vorgang lichtempfindlich sein muß. Jeder Stoff enthält nach unserer jetzigen Vorstellung Elektronen, die durch die Lichtschwingungen in Mitschwingung versetzt werden, jeder Stoff wird also durch entsprechendes Licht in einen anderen Zustand versetzt und wird daher sich auch chemisch im Licht anders verhalten als im Dunkeln. Die Frage ist nun, ob diese Veränderung groß genug ist, um an chemischen Reaktionen merklich für unsere heutigen Hilfsmittel zutage zu treten. Am ehesten werden chemische Umwandlungen da zutage treten, wo Elektronen in schwachen Feldern relativ leicht abgespalten werden können. Dies wird in erster Linie in den sogenannten Doppelbindungen der organischen Moleküle der Fall sein. Und in der Tat sehen wir, daß eine Unzahl organischer Stoffe

mit Doppelbindungen durch das Licht Änderungen erleiden. Eine strenge Systematisierung steht auf diesem hochinteressanten und wichtigen Gebiete noch aus, indes sind bereits so viele Tatsachen angehäuft, daß eine Klassifizierung wohl nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

Eine Systematik wird hier in jedem Falle dadurch erschwert werden, daß bei den meisten im Sinne der chemischen Affinität verlaufenden Lichtvorgängen allerhand rein chemische Neben- und Folgereaktionen eine große Rolle spielen. Es sind deshalb Beziehungen zu rein optischen Größen zunächst nicht zu erwarten, selbst wenn man annimmt, daß jeder nicht umkehrbaren, d. h. im Sinne der chemischen Affinitäten verlaufenden Reaktion zunächst eine umkehrbare photochemische Umwandlung vorangeht.

Beziehung der Lichtempfindlichkeit zu anderen Eigenschaften.

Eher lassen sich allgemeine Beziehungen erwarten bei den umkehrbaren photochemischen Vorgängen. Hier zeigen die Annahmen der jetzigen Strahlungstheorie und die Hypothese über die Art der Bindung der einzelnen Atome untereinander gewisse Wege, die zwar noch nicht konsequent beschritten sind, aber mancherlei Interessantes für die Zukunft versprechen.

Einmal ist versucht worden, die Umwandlung im Licht in Zusammenhang zu bringen mit der Temperatur der Strahlungsquelle (Warburg 1907). Da im Sinne der Strahlungstheorie die Strahlung von einer hochtemperierten Lichtquelle in gewissem Sinne die gleiche „Temperatur" hat, und durch Resonanz und Mitschwingung der Elektronen diese Temperatur auf das mitschwingende System übertragen werden kann, so wird in gewissem Sinne das bestrahlte Molekül für sich in den Zustand versetzt, den es bei sehr hoher Temperatur hätte. Es wird also vorzugsweise solche Umwandlungen erleiden können, die bei sehr hoher Temperatur eintreten würden.

Nach anderen Ansichten wird indes diese Übertragung der hohen Temperatur der Lichtquelle auf das mitschwingende System des Moleküls begrenzt durch die Art, wie die Mitschwingung im Molekül aufgenommen und wieder abgegeben wird. Stoffe mit sehr steiler Absorptionsbande (vgl. Seite 315), die nur langsam die Schwingungsenergie in Körpertemperatur umwandeln, werden mehr von der eingestrahlten Energie als Zustandsänderung aufnehmen verglichen mit anderen Stoffen mit flacher Absorptionsbande, die rasch die eingestrahlte Energie in Körpertemperatur umwandeln, also keine hinreichende Energiezunahme erleiden können. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß die Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als die Stoffe mit breiter Absorptionsbande. Wir werden also die ersten als lichtempfindlicher bezeichnen müssen als die der zweiten Klasse, und werden im allgemeinen erwarten dürfen, daß bei photochemischen Reaktionen aus Stoffen der ersten Klasse Stoffe der zweiten Klasse entstehen, wenn das Licht alle Farben enthält.

Anders ist es natürlich, wenn man mit einfarbigem Lichte arbeitet, dann wird der Satz einfach lauten: Stoffe, die das Licht absorbieren, haben das Bestreben, sich in solche Stoffe umzuwandeln, die das Licht schwächer

absorbieren. Wir kennen tatsächlich Fälle, wo ein und dieselbe umkehrbare Reaktion in dem Licht einer Farbe in der einen Richtung, in dem Licht anderer Farbe in der anderen Richtung geht.

In der Farbenchemie gewinnen diese Beziehungen eine anschauliche Bedeutung: Da die Farben, die wir als leuchtend bezeichnen, durch sehr steile, scharf abgegrenzte Absorptionsbanden charakterisiert sind, während die gebrochenen schwärzlichen Nuancen breite und flache Absorptionsbande zeigen, so ergibt sich aus diesen theoretischen Überlegungen der auch von der Praxis bestätigte Satz, daß leuchtende Farben lichtempfindlicher sind als gebrochene.

Photochemie des Silbers.

Spezielle Probleme. Es erübrigt noch, auf einige spezielle Probleme der Photochemie kurz einzugehen, die seit Beginn der bewußten photochemischen Forschung von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Es sind dies die chemischen Vorgänge bei der Änderung der Silbersalze in der Photographie, ferner die Verarbeitung der Kohlensäure im Lichte durch die grünen Teile der Pflanzen, und endlich die Vorgänge, die sich auf der lichtempfindlichen Netzhaut des Auges beim Sehen abspielen.

Nur kurz kann auf den Chemismus der Veränderung der Silbersalze, speziell der Silberhaloide eingegangen werden, da diese Frage im Kapitel Photographie ausführlicher behandelt wird. Hier soll nur ganz kurz die Geschichte des Problems besprochen werden.

Wie erwähnt, hielt Scheele das geschwärzte Produkt, das aus Silberchlorid und den Analogen im Lichte entsteht, für Silber, während Berthollet zum erstenmale die Ansicht aussprach, daß es sich um etwas anderes als Silber handelt. Choiselat und Ratel (1843) glaubten in diesem Produkt eine niedere Chlorierungsstufe des Silbers, sogenannten Halbchlorsilber zu sehen, während Gutrie und Draper (1857) es für eine „lockere" Verbindung von „passivem" Silber mit dem überschüssigen Chlorsilber, also als eine „Anfärbung" ansprach. Mannigfache Versuche sind nun zur Stütze der einen oder der anderen Ansicht angeführt worden, ohne daß man sagen könnte, daß zurzeit die eine oder die andere Ansicht vollständig gestützt sei.

Kompliziert wird die Erscheinung dadurch, daß neben der notorisch chemischen Veränderung der Silberhaloide im Licht noch eine rein mechanische Zerkleinerung, Zerstäubung eintritt (Schultz-Sellak 1871), die in gewissem Sinne gegensätzlich zu der chemischen ist: alle Umstände, die die eine begünstigen, verhindern die andere (Lüppo Cramer 1909). Für den Chemismus der Veränderung waren die bahnbrechenden Arbeiten von Carey Lea (1887) über die Möglichkeit, lösliches kolloidales Silber herzustellen, von allergrößter Bedeutung, sowie seine Versuche, die im Licht entstehenden geschwärzten Produkte, denen man provisorisch den Namen Photohaloide beilegte, auch auf rein chemischem Wege herzustellen.

Daß es sich um ein chlorärmeres Produkt, andererseits aber nicht um ein gewöhnliches metallisches Silber handelt, darin sind alle Forscher einig, nicht aber über die Natur dieses chlorärmeren Produktes. Während die Nachfolger

von Draper zur Stütze ihrer Ansicht anführen, daß die Isolierung der hypothetischen Subhaloide (z. B. Ag_2Cl) nicht gelungen sei, daß man durch gemeinsames Fällen von kolloidalem Silber und kolloidalem Silberhaloid Absorptionsverbindungen erhalten könne, die in fast allen Eigenschaften, auch in der Farbe, den im Licht entstandenen Produkten ähnlich sind, daß derartiges adsorbiertes Silber auch in anderen Fällen weitgehend gegen den Angriff chemischer Agenzien geschützt wird, wodurch eine der Hauptstützen der Subhaloidtheorie entkräftet wird, führen die Anhänger der Subhaloidtheorie dagegen an, daß die Existenz von Verbindungen des Typus Ag_2X wenigstens in einigen Fällen unzweifelhaft ist, daß beim allmählichen Hinzufügen von Chlor zu Silber gerade in dem Punkte, wo die Zusammensetzung Ag_2X entspricht, eine sehr plötzliche Änderung in einer ganzen Anzahl von Eigenschaften eintritt, daß ferner die notorische Bildung von Photohaloiden bei der Chlorierung von metallischem Silber nur schwer zu erklären ist, da man annehmen müsse, daß das metallische Silber zuerst in kolloidalen Zustand übergeht und dann adsorbiert wird, daß auch bei der sogenannten Adsorption chemische Vorgänge sicher eine mitwirkende Rolle spielen. Die Frage ist mithin noch ungelöst und wird noch manche Untersuchung kosten, um so mehr, als es sich hier möglicherweise um einen Übergangsfall handelt, wo die rein chemischen Verbindungen in die sogenannten Adsorptionsverbindungen, Oberflächenverbindungen, übergehen.

Kohlensäureassimilation.

Ebenfalls nicht übertrieben viel weiß man von dem Chemismus der Kohlensäureassimilation. Man weiß zwar, daß hierbei im Licht Kohlensäure und Wasser verschwindet und an deren Stelle quantitativ Sauerstoff und Kohlehydrate (Dextrin, Stärke usw.) entstehen, man weiß, daß dieser Prozeß sich am grünen Farbstoff der Blätter, dem Chlorophyll, abspielt (Pfeffer), man weiß, daß die Reaktion nur in den Strahlen stattfindet, die vom Chlorophyll absorbiert werden (Timirjaseff, Engelmann), daß also das Chlorophyll ein photochemischer Katalysator ist; man weiß, daß der gesamte Vorgang entgegen der chemischen Affinität sich abspielt, und man weiß, daß die Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie eine außerordentlich weitgehende, fast quantitative (Brown 1905, Weigert 1911) ist, nicht aber weiß man, in welcher Weise das Chlorophyll die Umsetzung bewirkt, da es leider bisher nicht gelungen ist, den in der lebenden grünen Pflanze sich abspielenden Vorgang im Reagenzglas zu wiederholen. Zu vermuten ist ja, daß die Kohlensäure und das Wasser, die für die wirksamen Strahlen durchlässig sind, nicht direkt photochemische Änderungen erleiden, sondern daß sie sich zunächst an das Chlorophyll chemisch anlagern und hier dann ihre Änderung erleiden. Zu vermuten ist auch, daß bei der Spaltung der Kohlensäure zunächst Formaldehyd entsteht, der sich weiter unter Mitwirkung des Wassers zu Stärke polymerisiert (Baeyer 1870)

Untersuchungen Willstätters.

Doch dies sind alles Vermutungen, und erst die mit so großem Erfolge neuerdings durch Willstätter fortgeführten Arbeiten über die chemische Natur des Chlorophylls, in denen er sich auf die älteren Arbeiten von March-

lewski (1900) stützt, versprechen auch in dieser Hinsicht eine weitere Aufklärung dieses Problems.

Photochemie des Sehens.

Recht mangelhaft sind auch trotz zahlreicher dahin gehender Untersuchungen (Kühne, v. Kries, Henri) unsere Kenntnisse der photochemischen Vorgänge im Auge. Rein physiologisch ist festgestellt worden, daß wir im Auge zwei verschiedene Sehapparate besitzen (v. Kries); während der eine bei hellem Licht funktioniert und bei normalen Menschen farbentüchtig ist, tritt der andere, der Dunkelapparat, in Funktion, wenn das Auge gezwungen ist, im Dunkeln räumlich zu unterscheiden. Nur dieser letztere Dunkelapparat ist auch von chemischer Seite einigermaßen studiert. Man weiß, daß beim Dunkelsehen (Dämmerungssehen) das Auge Farben nicht mehr unterscheiden kann, sondern nur Helligkeiten; man weiß, daß das Sehen mit dem Dunkelapparat geknüpft ist an das Vorhandensein eines besonderen lichtempfindlichen Farbstoffes in der Netzhaut, des Sehpurpurs (Kühne, v. Kries) und man hat auch durch neuere Untersuchungen (Henri) festgestellt, daß die Zersetzlichkeit des Sehpurpurs durch Licht verschiedener Lichtwellenlängen, die sich durch eine Entfärbung kundgibt, parallel geht mit der Empfindlichkeit des dunkel adaptierten Auges für diese verschiedenen Farben: je stärker eine Farbe das Ausbleichen bewirkt, um so heller (aber farblos) erscheint sie dem Auge. Im Dunkeln wird der entfärbte Sehpurpur immer wieder regeneriert, und es ist von photochemischem Interesse, die Möglichkeiten der Art dieser Regeneration zu besprechen. Es wäre möglich, daß die Entfärbung des Sehpurpurs ein nicht umkehrbarer, nur in einem Sinne verlaufender Vorgang ist, der also an sich die Tendenz hat, stattzufinden, und durch Licht nur beschleunnigt wird. Die Regeneration des Sehpurpurs würde dann durch Zufuhr neuen Sehpurpurs mittelst eines sehr ausgebildeten Adersystems bewirkt werden. Es ist aber auch möglich, daß es sich hier um einen umkehrbaren photochemischen Vorgang handelt, bei dem also nach Aufhören der Belichtung der Sehpurpur restlos aus seinem ausgebleichten Produkt wieder zurückentsteht.

Dies ist unwahrscheinlich, weil bei wiederholtem Belichten und Verdunkeln von Sehpurpur die Farbänderung immer kleiner und kleiner wird und schließlich ganz verschwindet (Garten). Am wahrscheinlichsten ist es daher, daß es sich hier um eine Regeneration auf chemischem Wege handelt, d. h. um einen Vorgang, den man als einen scheinbar umkehrbaren bezeichnen kann. Auch derartige Vorgänge sind im Laboratorium studiert worden, und sie stehen in nahem Zusammenhang mit den photochemischen Katalysen. An einem gut studierten bereits erwähnten Beispiel mag das Wesentliche hier erläutert werden.

Scheinbar umkehrbare Vorgänge.

Wenn man durch ein Gemenge von phosphoriger Säure und Jodwasserstoff im Dunkeln Sauerstoff durchleitet, oder das Gemenge mit Sauerstoff sättigt, so wird die Mischung farblos sein. Belichtet man das Gemenge, so wird man eine zunehmende Braunfärbung beobachten infolge der Oxydation des Jodwasserstoffs durch den Sauerstoff zu Jod. Diese Zunahme wird aber nicht unbegrenzt sein, denn in dem Maße, wie die Konzentration des Jods

zunimmt, wird dieses auch zunehmend rascher mit der phosphorigen Säure reagieren und wieder zu Jodwasserstoff reduziert werden. Beim Verdunkeln wird dann das Jod infolge seiner Reaktion mit phosphoriger Säure wieder verschwinden und die Lösung wird farblos werden, um bei erneutem Belichten wieder Jod auszuscheiden. Wir haben also in bezug auf das Jod und den Jodwasserstoff eine weitgehende Analogie mit den wirklich umkehrbaren Vorgängen, z. B. der Bildung von Dianthracen im Licht: Entstehen von Jod resp. Dianthracen im Licht, Wiederverschwinden im Dunkeln; eine um so höhere stationäre Konzentration des Jods bzw. Dianthracens, je stärker das Licht ist.

Aber in einer fundamentalen Hinsicht unterscheiden sich die beiden Vorgänge wesentlich. Während nach unseren jetzigen Kenntnissen die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen im Licht, und die Rückverwandlung im Dunkeln unbegrenzt häufig stattfinden kann, kann man einen Wechsel zwischen Jod und Jodwasserstoff nur so lange stattfinden lassen, als hier andere Stoffe, in unserem Fall Sauerstoff und phosphorige Säure, vorhanden sind. Denn bei jedem Zyklus wird ja eine Portion Sauerstoff und eine Portion phosphorige Säure verschwinden, so daß sich über das Entstehen und Verschwinden des Jods der einsinnige, nicht wieder umzukehrende Vorgang der Oxydation der phosphorigen Säure durch Sauerstoff kausal darüberlagert (Luther und Plotnikow 1907).

In zahlreichen Fällen, wo man nach der flüchtigen Betrachtung umkehrbare photochemische Vorgänge anzunehmen geneigt war, hat eine nähere Analyse ergeben, daß es sich nur um derartige scheinbar umkehrbare Vorgänge handelt. Auch bei dem Ausbleiben des Sehpurpurs im Licht und seiner Wiederherstellung scheint es aus mancherlei Gründen sich um einen derartigen Vorgang zu handeln.

Noch weniger wissen wir über die chemischen Vorgänge im Hellapparat, und nur gewisse psycho-physiologische Tatsachen können zu Theorien die ersten Fundamente liefern. So ist z. B. bekannt, daß die Empfindung einer jeden uns bekannten Farbennuance durch die gleichzeitige Einwirkung von höchstens drei Farbennuancen auf das Auge hervorgerufen werden kann. Dies hat zu der bekannten Young-Helmholtzschen Annahme geführt, daß im Hellapparat die photochemische Veränderung dreier voneinander unabhängigen lichtempfindlichen Substanzen den Sehakt vermittelt. Zahlreiche Beobachtungen an partieller Farbenblindheit sprechen dafür, obgleich wiederum von physiologischer Seite (Hering und seine Schüler) Einwände gegen diese Annahme erhoben worden sind.

Schluß. Wichtigkeit der Photochemie. Es ist unzweifelhaft, daß jede Förderung der Kenntnisse auf diesem Gebiete von außerordentlich großer Bedeutung für unsere ganze Kultur sein muß und sein wird. Es darf ja nicht vergessen werden, daß der größte Teil unserer ganzen Kultur sich auf die Möglichkeit des Sehens aufbaut. Jede Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet, jede Möglichkeit unsere Lichtquellen auf Grund photochemischer Beziehungen besser auszunutzen, Schädigungen des Auges auszuschalten,

nützliche Seiten zu entwickeln, wird der Hygiene des Sehens und damit unserer ganzen Kultur zugute kommen.

Aber nicht auf dieses Gebiet allein beschränkt sich die Wichtigkeit der zukünftigen Photochemie. Eine außerordentlich viel größere Bedeutung hat ja bereits für unser ganzes wirtschaftliches Leben ein anderer photochemischer Vorgang, der der Assimilation der Kohlensäure im grünen Blatt erlangt. Nicht nur, daß unsere ganze Land- und Forstwirtschaft und damit direkt unsere ganze Ernährung einzig und allein auf diesen einen photochemischen Vorgang sich gründet, hat diese Reaktion insofern noch eine ganz besondere wichtige prinzipielle Bedeutung dadurch, daß sie der einzige Vorgang ist, bei dem wir rationell wenigstens einen Teil der enormen uns zuströmenden Sonnenenergie gewinnen und anhäufen. Im übrigen zehren wir ja zum großen Teil in unserer Technik von der Kohle, dem gewaltigen Rest prähistorischer Pflanzen, die ebenfalls durch jahrtausendelange Wirkung der chemischen Arbeit des Sonnenlichtes entstanden sind. Nur zu einem geringen Bruchteil verwenden wir in anderer Form die Sonnenenergie: durch Ausnutzung der Wasserkräfte, deren zu Tale stürzendes Wasser durch die Wärmestrahlung der Sonne auf ein höheres Niveau gehoben wurde.

Die mechanische Wärmetheorie läßt indes ohne weiteres erkennen, daß die Ausnutzung der Sonnenstrahlen in dieser Form außerordentlich unrationell ist: der größte Teil der zugestrahlten Energie wird von der Erde wiederum unproduktiv in das Weltall zurückgestrahlt.

Dagegen lehren allgemeine Überlegungen der Energielehre, daß gerade in den umkehrbaren photochemischen Vorgängen, wenn auch zunächst nur gedanklich, die Möglichkeit vorliegt, die Sonnenenergie praktisch vollständig in Gestalt chemischer Energie zu sammeln und aufzuhäufen, wie dies bei den wenigen von den grünen Blättern absorbierten Strahlen ja der Fall ist. Es ist unzweifelhaft, daß, wenn einmal die natürlichen Energiequellen, Steinkohlen und Wasserkräfte, bei dem stets wachsenden Energiebedarf der Industrie ausgenutzt sein werden, dann immer dringender und dringender die Forderung an die angewandte Wissenschaft treten wird, die unendlich reiche Energiezufuhr seitens der Sonne rationeller als jetzt auszunutzen. Es ist das Bewußtsein beschämend, daß der größte Teil unserer Energieumsetzungen in der Industrie sich aufbaut auf diesem einzigen, zufälligen, ohne Zutun des Menschen entstandenen photochemischen Vorgang: auf der Kohlensäureassimilation. Selbst die Land- und Forstwirtschaft, die doch auch jetzt ganz und gar von diesem einen zufälligen photochemischen Vorgang leben, haben nie einen ernstlichen Versuch gemacht, etwa durch Züchtung neuer chlorophyllähnlicher Stoffe weitere Strahlen ihren Zwecken nutzbar zu machen.

Nur gering sind denn auch die technischen Erfolge der Photochemie. Auch abgesehen von den in der Photographie verwendeten photochemischen Vorgängen werden zwar bereits eine Anzahl Vorgänge in der Technik durch Licht beeinflußt; zwar ist die ganze Farbenindustrie in letzter Instanz auf dem photochemischen Vorgang des Sehens begründet und macht bei der Suche nach neuen

Nuancen und nach besonders lichtempfindlichen Farbstoffen weitgehend von den empirischen Spezialbeziehungen der Photochemie Gebrauch, aber noch ist die Anwendung der Photochemie in der speziell chemischen Industrie lange nicht zu der Bedeutung gediehen, wie man auf Grund des jetzigen Entwicklungsganges für die Zukunft vermuten darf.

Nach unseren jetzigen Vorstellungen hat jede Bindung in einem komplizierten Molekül ihre eigene Schwingungszahl, die auf eine ganz bestimmte Wellenlänge des Lichtes am stärksten anspricht. Wie man auf einem Klavier durch dosierten Anschlag der Tasten gewollte Harmonien hervorbringen kann, so wird man, wenn einmal unsere Kenntnis dieser Beziehungen hinreichend gediehen ist, in einem Gemenge verschiedener Stoffe durch geeignet dosiertes Licht ganz bestimmte Bindungen erregen, lockern und zur Reaktion bringen können. Wir werden dadurch nicht nur wichtige wissenschaftliche Aufschlüsse erhalten, sondern auch wertvolle technische Vorgänge ermöglichen.

Das ist, um bei unserem Bilde zu bleiben, photochemische Zukunftsmusik. Aber die Hoffnung auf die Zukunft ist ja immer der beste Teil einer werdenden Wissenschaft.

Literatur.

Zum eingehenden Studium der Photochemie seien folgende Werke empfohlen: Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (Stuttgart, Enke); Benrath, Lehrbuch der Photochemie (Heidelberg, Winter); Plotnikow, Photochemie (Halle, Knapp). Ferner: Ley, Farbe und Konstitution (Leipzig, Hirzel), Kauffmann, Valenzlehre (Stuttgart, Enke), Stark, Atomdynamik (Leipzig, Teubner). Endlich sei auf die zusammenfassenden Vorträge über Photochemie und Spektralanalyse auf den Jahresversammlungen 1908 und 1912 der Deutschen Bunsengesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 1908 und 1912) hingewiesen. Sehr zahlreiche photochemische Reaktionen sind erwähnt in Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. I, 1 u. 2 (Halle, Knapp), ferner in den älteren Sammelwerken: Link und Heinrich, Über die Natur des Lichtes (1808); Fiedler, De lucis affectibus chemicis in corpora anorganica (1835); R. Hunt, Researches on light (1854); E. Becquerel, La lumière (1867).

IV. TEIL.

ELEKTROCHEMIE.

Von Max Le Blanc.

Einleitung. Die Wirkungen der atmosphärischen Elektrizität, wie sie sich insbesondere im Blitz und Elmsfeuer äußern, sind den Menschen von jeher bekannt gewesen, aber die Erkenntnis, daß es sich hier um eigenartige „elektrische" Vorgänge handelt, ist nicht alten Datums, wir verdanken sie bekanntlich erst Franklin. Erscheinungen, welche zuerst als elektrische angesprochen wurden, sollen von Thales von Milet am Bernstein (ἤλεκτρον) beobachtet worden sein, welcher Körper späterhin dem ganzen Erscheinungsgebiet den Namen gegeben hat: er erhielt durch Reiben die Fähigkeit, leichte Gegenstände wie Federn und Holzschnitzel anzuziehen. Der weitere Ausbau dieser Beobachtung vollzog sich mit außerordentlicher Langsamkeit; dem Menschen war die Erforschung dieses Gebietes nicht leicht gemacht, denn ihm ist ein elektrischer Sinn nicht zu eigen. Er kann die Wirkungen der elektrischen Energie nur wahrnehmen nach ihrer Umwandlung in eine andere Energieform.

Erst vor 300 Jahren kam die Entwicklung der Elektrizitätslehre in lebhafteren Fluß, und in der Mitte des 18. Jahrhunderts findet sich die erste Nachricht, daß Elektrizität auch chemische Wirkungen hervorbringen könne. Ließ man den mit Hilfe einer Elektrisiermaschine erzeugten elektrischen Funken zwischen gewissen Metalloxyden übergehen, so wurden daraus die entsprechenden Metalle abgeschieden. Auch hatte man bemerkt, daß Luft, die von einem Funken durchschlagen wurde, sich braun färbte und in Berührung mit Wasser ihr Volum verkleinerte, während das Wasser infolge der Aufnahme der gebildeten Salpeter- und salpetrigen Säure saure Reaktion annahm. Wer hätte gedacht, daß diese Beobachtung die Grundlage für eine neue Industrie werden sollte, die, erst seit wenigen Jahren begründet, schon heute gewaltige Werte liefert und uns von den in absehbaren Zeiten zu erschöpfenden natürlichen Salpeterlagern bis zu einem gewissen Grade unabhängig macht.

Da die Elektrisiermaschinen wohl elektrische Energie mit hoher Spannung, aber mit geringer Elektrizitätsmenge liefern, und nur von letzterer, wie wir bald sehen werden, die Größe des chemischen Umsatzes abhängt, so war ein eingehenderes Studium elektrochemischer Vorgänge kaum durchführbar, solange man auf jene Quelle elektrischer Energie in der Hauptsache angewiesen war. Dies wurde mit einem Schlage anders, als Galvani seine weittragende Entdeckung machte.

Galvani und seine Entdeckung.

Aloisio Galvani, 1737 in Bologna geboren, hatte sich medizinischen Studien zugewandt und frühzeitig eine Professur an der Universität zu Bologna erlangt. Er beschäftigte sich vorzugsweise mit anatomischen und physiologischen Arbeiten. Im Jahre 1791, also im Alter von 53 Jahren, glückte ihm die Entdeckung des „Galvanismus", auf deren Ausgestaltung er viel Mühe und Eifer verwandte. Man gewinnt aus seinen Schriften den Eindruck einer sympathischen und bescheidenen Persönlichkeit, die leidenschaftlich der Liebe zur Wissenschaft ergeben war. Seine letzten Lebensjahre waren ihm durch häusliches Unglück, politische Mißhelligkeiten und Krankheit sehr getrübt, bis ihn schließlich der Tod Ende 1798 von seinem Siechtum erlöste.

Die Entdeckung des Galvanismus war nicht die Frucht langwieriger theoretischer Überlegungen, sondern war, wie man so sagt, dem Zufall zu verdanken. Galvani präparierte einen Frosch, während in der Nähe einer seiner Mitarbeiter mit einer Elektrisiermaschine Funken erzeugte. Als ein anderer, der ihm zur Hand ging, mit der Spitze des Skalpellmessers die inneren Schenkelnerven des Frosches berührte, geriet das Präparat in heftige Zuckungen. Die beobachtete Gleichzeitigkeit von Funkenentladung und Zuckung legte den Gedanken nahe, daß die erstere Erscheinung die Ursache für letztere sei. Diese Beobachtung, die wir heutzutage als eine Induktionswirkung des elektrischen Funkens bezeichnen und die mit dem Galvanismus nichts zu tun hat, wurde oftmals unter verschiedenen Versuchsbedingungen wiederholt; dabei wurde auch die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität erprobt, und zwar nicht nur bei Gewitter, sondern auch bei heiterem Wetter. In letzterem Falle zeigten jedoch häufig die Froschpräparate, die einen Draht im Rückenmarke trugen und mit den Beinen an einem eisernen Geländer hingen, keine Zuckung, weil die Änderungen in der atmosphärischen Elektrizität zu gering waren. Müde des langen Wartens, drückte Galvani die metallenen Haken an das eiserne Geländer, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch leichter die nach seiner Meinung von außen in das Tier geströmte Elektrizität zur Entladung gebracht werden könnte. In der Tat traten jetzt häufig Zuckungen auf. Zu seiner Verwunderung konnten sie auch im Zimmer beliebig oft und zu beliebigen Stunden hervorgerufen werden, wenn der Frosch auf eine eiserne Scheibe gelegt und die Haken damit in Berührung gebracht wurden, und er kam zur Erkenntnis, daß diese Zuckungen nichts mit der atmosphärischen Elektrizität mehr zu tun hätten, sondern einer dem Tiere selbst innewohnenden Elektrizität zuzuschreiben wären. Er verglich den tierischen Körper mit einer Leidener Flasche: Muskel und Nerv stellten die beiden Belegungen vor, der metallene Schließungsbogen bewerkstelligte die Entladung. Weiterhin hoffte er nun den Schlüssel zur Erkenntnis der inneren Lebensbedingungen gefunden zu haben.

Galvanis Versuche verursachten ungeheures Aufsehen, sie wurden von vielen Seiten wiederholt und bestätigt, und auch seine theoretischen Ansichten wurden zunächst ohne Widerspruch angenommen. Naturgemäß hatte die Angelegenheit nicht nur für die Physiologen, sondern auch für die Physiker

weitgehendes Interesse, und so finden wir auch bald Volta mit der Wiederholung und Weiterführung von Galvanis Versuchen beschäftigt.

Volta. Alessandro Volta, geboren 1745 zu Como, war seit 1779 Professor der Physik zu Pavia und hatte sich schon einen geachteten Namen durch die Erfindung des Elektrophors, des Elektroskops und des Kondensators gemacht. Seine glänzendsten Verdienste liegen jedoch auf dem Gebiete der Elektrochemie, und wir werden noch öfters seiner zu gedenken haben. Von Napoleon wurde er zum Grafen und Senator des Königreichs Italien ernannt. 1827 starb er in Como.

Es dauerte nicht lange, so wurde Volta über Galvani hinausgeführt. Seine neuen Beobachtungen ließen sich nicht mehr mit der Theorie Galvanis vereinbaren. Er hatte nämlich gefunden, daß nur dann starke Zuckungen auftraten, wenn der Schließungsbogen von zwei oder mehreren Metallen gebildet wurde; bestand er nur aus einem einzigen Metall, so waren die Zuckungen schwach oder blieben ganz aus. Bei der Entladung einer Leidener Flasche spielt aber die Art des metallenen Schließungsbogens keine Rolle. Des Rätsels Lösung ergab die weitere Beobachtung, daß stets ein elektrischer Strom entstand, wenn zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einem Stromkreis vereinigt

Deutung der Versuche Galvanis. waren. Damit war der Annahme einer eigenen tierischen Elektrizität der Boden entzogen, denn bei den Versuchen mit lebenden oder toten Tieren waren Metalle und Flüssigkeiten zu einem Stromkreise stets verbunden. Die Zuckungen des Tieres deutete Volta sachgemäß als Folge des durch Zusammenwirken der Metalle und Flüssigkeiten erzeugten elektrischen Stromes; das Froschpräparat selbst stellte nicht eine eigene Elektrizitätsquelle, sondern lediglich ein empfindliches Elektroskop dar.

Nachdem Volta noch die elektrische Natur der galvanischen Erscheinungen durch besondere Versuche erwiesen hatte, blieb die Frage zu beantworten, wo der Sitz für die elektrische Erregung zu suchen wäre: an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit. Volta entschied sich nach einigem Schwanken für die erstere Annahme, die dann viele Jahrzehnte hindurch, wenn auch nicht unangefochten, herrschend blieb, und von der man sich erst spät wieder frei machen konnte.

Leiter erster und zweiter Klasse. Volta bezeichnete die metallenen Leiter, ferner Kohle und einige natürliche Verbindungen als Leiter erster Klasse, die Flüssigkeiten als Leiter zweiter Klasse. Wir haben diesen Unterschied im wesentlichen beibehalten und definieren Leiter erster Klasse als solche, die den elektrischen Strom ohne nachweisbare Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung stets mit einer solchen Bewegung verknüpft ist. Für die Leiter erster

Spannungsreihe. Klasse hatte Volta schon frühzeitig eine Spannungsreihe aufgestellt, indem er sie derartig anordnete, daß, wenn zwei von ihnen miteinander und einem Leiter zweiter Klasse zu einem Stromkreise verbunden waren, der elektrische Strom von dem in der Reihe höher stehenden Gliede durch die Flüssigkeit zu dem in der Reihe niedriger stehenden Gliede floß. Und zwar nahm der Strom an Stärke zu, je weiter die Glieder in der Reihe voneinander entfernt waren.

An die Spannungsreihe schloß Volta mehrere Jahre später sein Spannungsgesetz, nach dem zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich berühren oder nicht, stets die gleiche elektrische Spannung besteht. Aus diesem Gesetz folgt die Unmöglichkeit, einen elektrischen Strom durch einen lediglich aus Metallen bestehenden Stromkreis zu erzeugen, weil sich sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle nach Volta vorhandene Spannungen gerade aufheben, so daß für den gesamten Stromkreis die Spannung Null resultiert. Für die Leiter zweiter Klasse galt das Spannungsgesetz nicht, und an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse sollte, wie schon vorhin angedeutet, nahezu die Spannung Null herrschen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, daß z. B. bei dem galvanischen Element $\overset{\text{Zink-Silber}}{|\quad\quad|}{}_{\text{Leitende Flüssigkeit}}$ die Elektrizität mit nahezu der zwischen Zink und Silber bestehenden Spannung durch den Stromkreis getrieben wurde. Spannungsgesetz.

Wie wir sahen, wurde erst durch Voltas Arbeiten die Entdeckung Galvanis in das rechte Licht gestellt und des unnötigen physiologischen Beiwerks entkleidet. Aber mit einem einzelnen galvanischen Element war für chemische Versuche noch wenig anzufangen, denn diese Elektrizitätsquelle konnte wohl genügende Elektrizitätsmengen liefern, doch mit einer Spannung, die für viele Zwecke zu gering war und nur auf Umwegen mit Hilfe eines Kondensators gesteigert werden konnte. Diese Verlegenheit beseitigte ebenfalls Volta durch die Konstruktion seiner Säule (1800). Er gewann sie durch Hintereinanderschaltung einer ganzen Reihe gleichartiger galvanischer Elemente. Wenn wir bei dem oben angezogenen Element bleiben und Zink mit Zn, Silber mit Ag und die leitende Flüssigkeit, die durch Stückchen Pappe oder dgl., welche mit einer Salzlösung getränkt sind, vorgestellt wird, mit L bezeichnen, so können wir eine Voltasche Säule schematisch folgendermaßen darstellen: ZnLAgZnLAgZnLAgZnLAgZnLAg; das Endglied Zn bildet den negativen Pol, das Endglied Ag den positiven Pol der Säule, und die Spannung ist im vorliegenden Falle fünfmal so groß wie die eines einzelnen Elementes; allerdings ist auch der elektrische Widerstand auf das Fünffache gewachsen. Anstatt Zn kann auch ein anderes unedles, am Anfang der Spannungsreihe, anstatt Ag ein anderes edles am Ende der Reihe stehendes Element gewählt werden; Billigkeit, möglichst hohe Spannung und sonstige Zweckmäßigkeitsrücksichten bestimmen die Wahl. Durch Nebeneinanderschaltung von mehreren Elementen oder, was auf das gleiche herauskommt, durch eine Vergrößerung des Querschnitts der Metall- und Flüssigkeitsschichten in einem einzigen Element kann, wie schon Volta bekannt war, keine Erhöhung der Spannung, sondern lediglich eine Widerstandsverminderung hervorgebracht werden. Voltas Säule.

Die wissenschaftlichen Zeitschriften in den ersten Jahren des neuen Jahrhunderts waren gefüllt mit der Beschreibung von Versuchen mit der neuen Säule. Kein Wunder, daß ihre eigenartigen Wirkungen auch zu medizinischen Zwecken herangezogen wurden, und man findet Angaben über glückliche Kuren an Tauben u. dgl., die jedoch einer strengen Kritik nicht standhielten.

Aber als ein mächtiges Hilfsmittel für die elektrochemische Forschung hat sie sich in der Zukunft erwiesen.

Elektrochemische Beziehungen.

Daß zwischen den galvanischen und chemischen Beziehungen der Elemente untereinander ein inniger Zusammenhang bestand, mußte schon eine aufmerksame Betrachtung der Spannungsreihe zeigen, an deren einem Ende das unedelste, d. h. am leichtesten oxydierbare Element stand, während das andere Ende von dem edelsten Element gebildet wurde. Diese Schlußfolgerung wurde auch bald nach der Aufstellung der Spannungsreihe von J. W. Ritter (1798) gezogen, indem er sagte, daß die Metalle in der Ordnung in der Spannungsreihe aufeinander folgten, in der sie sich aus ihren Salzlösungen zu verdrängen imstande wären. Zink, Kupfer, Silber wäre die Aufeinanderfolge in der Spannungsreihe, und das Zink vermöchte aus Kupferlösungen das Kupfer und dieses aus Silberlösungen das Silber zu fällen.

Wir können diesen Satz als den Anfang der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnen, er ist ein glänzendes Zeugnis für den Scharfsinn seines Autors. Dieser war, 1776 zu Samitz in Schlesien geboren, damals erst 24 Jahre alt, lebte nach Vollendung seiner Studien als Privatgelehrter, wurde 1804 nach München an die Akademie berufen und starb dort 1810. Er war ein merkwürdiges Gemisch von Physiker und Mystiker, wie es zu jener Zeit nicht selten zu finden war. Die Lektüre seiner Abhandlungen ist wenig erfreulich, und seine bedeutenden Geistesgaben hinderten ihn denn schließlich auch nicht, einem Betrüger, der geheime Kräfte zu besitzen vorgab, zum Opfer zu fallen.

Ritter.

Wasserzersetzung durch die Säule.

Noch eine zweite wichtige Beobachtung haben wir ihm und Davy als ersten zu verdanken, nämlich die, daß die Voltasche Säule das Wasser zu zersetzen vermag in der Art, daß an dem mit dem negativen Pol der Säule verbundenen Draht Wasserstoff, an dem anderen Sauerstoff auftrat. Bemerkt wurde auch, daß die Wasserstoff entwickelnde Seite der Flüssigkeit alkalisch, die andere sauer wurde. Im Falle, daß an Stelle der Sauerstoffentwicklung Metallauflösung trat, blieb diese Flüssigkeitsseite neutral.

Psychologisch interessant ist es, daß Volta eine derartige Beobachtung nicht erwähnt, trotzdem man annehmen muß, daß er sie beim Experimentieren mit seiner Säule gemacht hat. Er brachte den chemischen Erscheinungen, die er als nebensächlich ansah, offenbar kein Interesse entgegen.

Wie schnell schon damals, ähnlich wie heute, rein wissenschaftliche Beobachtungen auch technisch zu verwerten gesucht wurden, zeigen die Bemühungen von Sömmering, der bereits 1809 die Fähigkeit der Säule, Wasser unter Gasentwicklung zu zersetzen, zur Herstellung eines elektrolytischen Telegraphen benutzen wollte, bei dem der Eintritt der Gasentbindung zur Übermittlung von Zeichen dienen sollte. Erfolg hatte Sömmering nicht, auch ein Versuch, Napoleon I. für die Angelegenheit zu interessieren, schlug fehl, wobei dieser mißachtend die Äußerung tat: C'est une idée germanique.

Bei der elektrolytischen Wasserzersetzung erscheint Wasserstoff an dem einen Drahtende und Sauerstoff, räumlich davon getrennt, an dem andern. Diese Tatsache verursachte den Forschern viel Kopfzerbrechen. Man wußte,

daß Wasserstoff und Sauerstoff die beiden Bestandteile des Wassers wären, und man durfte zunächst erwarten, daß bei einer Zersetzung des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff räumlich beieinander auftreten würden. Eine plausible Erklärung für das tatsächliche Verhalten gab Ch. J. D. Freiherr von Grotthuss (1805), im Alter von 20 Jahren. Er hatte in Leipzig und Paris naturwissenschaftliche und namentlich chemische Studien gemacht und schrieb dann in Rom jene Abhandlung über die Wasserzersetzung, die seinen Namen bald in weiten Kreisen bekannt machte. Schon 1822 schied er auf seinem Gute im wilnaisch-litauischen Gouvernement, wo er in den letzten 15 Jahren in tiefer Einsamkeit seinen wissenschaftlichen Neigungen nachgegangen war, infolge furchtbarer körperlicher Leiden freiwillig aus dem Leben. Grotthus und seine Theorie.

In seiner theoretischen Auseinandersetzung wirft er die Frage auf, „ob die beiden Produkte an den Polen von derselben Molekel Wasser herrühren oder von verschiedenen; im letzteren Falle fragt man, was aus dem Wasserstoff an dem Orte geworden ist, wo man nichts als Sauerstoff bemerkt, und was umgekehrt aus dem Sauerstoff an der Stelle wird, wo nur Wasserstoff auftritt". Die Tatsache, daß die Voltasche Säule stets einen positiven und einen negativen Pol hat, bringt ihn auf den Gedanken, auch der Wassermolekel, die damals aus einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom bestehend gedacht wurde, Polarität zuzuerteilen, und er kommt zu folgender Auffassung: Taucht man zwei mit den beiden Polen der Voltaschen Säule verbundene Drähte in Wasser, so wird der eine mit positiver, der andere mit negativer Elektrizität geladen. In den zwischenliegenden Wassermolekeln teilt sich nun unter dem Einfluß dieser Ladungen die natürliche Elektrizität in der Art, daß die Wasserstoffatome positiv, die Sauerstoffatome negativ elektrisch werden, und die Molekeln nehmen nun eine geordnete Stellung ein, indem sie ihre positive Seite dem negativen Pol der Säule und ihre negative dem positiven Pol zukehren. Ist die Ladung der Drähte stark genug, so wird das am negativen Pol befindliche Wasserstoffatom aus dem Verbande der Molekel herausgerissen werden, seine Ladung mit der entsprechenden negativen des Drahtes neutralisieren und als unelektrischer gasförmiger Wasserstoff entweichen; das gleiche geschieht am anderen Drahtende mit einem Sauerstoffatome. Das am negativen Pol übriggebliebene Sauerstoffatom wird der benachbarten Wassermolekel das Wasserstoffatom entreißen, das dann übriggebliebene Sauerstoffatom wieder einer Nachbarmolekel das Wasserstoffatom, und eine solche abwechselnde Bildung und Zersetzung wird sich in der gleichen Art bis zum positiven Pol fortpflanzen, so daß auf diese Weise das dort übriggebliebene Wasserstoffatom sein Unterkommen im Molekelverbande findet. Alle Molekeln werden nun eine Drehung ausführen, damit wiederum dem negativen Pol ihre positive Seite und umgekehrt zugewandt ist, und die Elektrolyse kann, wie vorhin geschildert, weitergehen.

Die Einführung der Polarität und der abwechselnden Bildung und Zersetzung der Wassermolekeln war, wie man sieht, ein glücklicher Gedanke, der die begrifflichen Schwierigkeiten, welche dem getrennten Auftreten von

Wasserstoff und Sauerstoff anhafteten, mit einem Schlage beseitigte. Die Anschauungsweise fand auch alsbald Anklang und genügte lange Zeit.

Eine andere Schwierigkeit bereitete das Auftreten von Alkali am negativen und von Säure am positiven Drahtende. Man war sich nicht klar darüber, ob hier eine Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser vorläge, die zur Bildung dieser neuen Stoffe geführt hätte, oder ob diese aus den Verunreinigungen des Wassers stammten. Insbesondere die Versuche von Simon und von Davy klärten den Tatbestand auf. Humphrey Davy gehörte zu Beginn des 18. Jahrhunderts zu den angesehensten Chemikern, obwohl er erst 1778 in Cornwall geboren war. Wir haben ihn schon als Entdecker der Wasserzersetzung der Voltaschen Säule kennen gelernt. Seine Arbeiten auf dem Gebiete des Galvanismus waren 1801 von der französischen Akademie durch Verleihung der Napoleonsmedaille ausgezeichnet worden; seine späteren Arbeiten auf diesem Gebiet waren noch erfolgreicher, wie wir sogleich sehen werden. In rein chemischer Hinsicht sind in erster Linie seine Untersuchungen über das Chlor und die Salzsäure zu nennen: er wies nach, daß das erstere ein einfacher Stoff, also ein Element und die Salzsäure eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff sei, wodurch die alte Anschauung, daß alle Säuren Sauerstoff enthielten, zu Fall kam. Die nach ihm benannte Sicherheitslampe ist auch in Laienkreisen bekannt (vergl. S. 33, 47, 51).

Davy.

Davy stellte sich unter Benutzung von goldenen Gefäßen und unter Anwendung weitgehender Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation chemisch reines Wasser her und zeigte, daß bei Benutzung von Platindrähten in einem solchen Wasser kein Alkali und keine Säure bei der Elektrolyse gebildet würden. Nur die Verunreinigungen, die in Gestalt von Salzen aus der Luft oder aus einem angreifbaren Gefäßmaterial wie Glas aufgenommen würden, lieferten bei ihrer Zerlegung durch den Strom die beobachtete alkalische und saure Reaktion.

Derselbe Forscher stellte im Anschluß an diese Versuche wichtige und interessante Studien an über die Wanderung von Basis und Säure, aus denen man sich damals das Salz direkt zusammengesetzt dachte und denen man polare Eigenschaften zuerteilte, zu den beiden Polen in wäßriger Lösung unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. Eine befriedigende Erklärung für seine Beobachtungen haben erst die neuen Theorien geliefert. Gekrönt hat er seine experimentellen Arbeiten mit der Darstellung der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle durch Elektrolyse der Ätzalkalien bzw. Erdalkalien (1807 u. 1808), wodurch letztere, die man bisher für Elemente gehalten hatte, als zusammengesetzte Stoffe charakterisiert wurden. Die heute fabrikmäßig betriebene Gewinnung von Natrium geht auf ihn als ihren geistigen Urheber zurück. Es sind verschiedene Verfahren dafür bekannt. Bei dem ältesten, dem sogenannten Castnerschen, wird das geschmolzene Ätznatron nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Nach Einleitung der Elektrolyse genügt die Stromwärme zur Aufrechterhaltung der gewünschten Temperatur. Das an der Kupferkathode ausgeschiedene Natrium wird durch ein feinmaschiges Drahtnetz von der Nickel- oder Nickelstahlanode ferngehalten, an der Sauerstoff entweicht.

Darstellung der Alkalimetalle.

Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes schwimmt das Natrium auf der Schmelze und kann mit Löffeln abgeschöpft und in Formen erstarren gelassen werden.

Die Beobachtung, daß bei allen elektrolytischen Vorgängen und auch in der Säule selbst ein polarer Gegensatz besteht, war, wie vorhin berichtet, für Grotthuss der Anlaß gewesen, ihn auch auf die Wassermolekel zu übertragen. In noch weiter gehendem Maße wurde diese Einführung des elektrochemischen Dualismus in die Chemie von Davy und sodann von Berzelius vorgenommen und konsequent durchgeführt. Diese elektrochemischen Theorien waren zwar mit mancher Willkür behaftet, verknüpften aber die chemischen und elektrischen Vorgänge eng miteinander und leisteten namentlich in systematischer Hinsicht zunächst Vortreffliches. Ein Beispiel mag zur Veranschaulichung dienen, das darlegen soll, wie man sich die Bildung einer kompliziert zusammengesetzten Verbindung aus den einzelnen Bestandteilen zustande gekommen dachte. Elektrochemischer Dualismus.

Dem Kalialaun teilte man nach damaliger Schreibweise, abgesehen von seinem Wassergehalt, folgende Formel zu: $KOSO_3$, $Al_2O_3(SO_3)_3$. Der eine Bestandteil $KOSO_3$ wurde aus KO und SO_3, KO aus K und O, und SO_3 aus S und O_3 durch Vereinigung entstanden gedacht. Für den anderen Bestandteil galt Analoges. Zur Erklärung der gegenseitigen Einwirkung, also der chemischen Affinität, war die Vorstellung entwickelt worden, daß zwar jedes chemische Elementaratom, wie ein Magnet, mit zwei Polen versehen, daß jedoch die Elektrizität des einen Pols vorherrschend oder konzentrierter gegenüber der des anderen wäre, so daß eine spezifische Unipolarität zustande käme, infolge deren das einzelne Atom entweder ausgesprochen elektropositiv oder elektronegativ reagierte. Aber nicht nur ein ausgesprochen positives Atom könnte sich mit einem negativ unipolaren verbinden, sondern auch zwei positiv oder negativ unipolare könnten untereinander eine Verbindung eingehen, z. B. Schwefel (S) und Sauerstoff (O). Der Verwandtschaftsgrad hinge nicht nur von der spezifischen Unipolarität, sondern von der Stärke der Polarität im allgemeinen ab; der positive Pol des negativ unipolaren Schwefels vermöchte eine verhältnismäßig große Menge Elektrizität des negativen Pols des Sauerstoffs zu neutralisieren.

Im Beispiel mit dem Alaun reagierte zunächst das positiv unipolare Kaliumatom mit dem negativ unipolaren Sauerstoffatom, die entstandene Verbindung KO selbst enthielte einen Überschuß positiver Elektrizität infolge der stärkeren positiven Unipolarität des Kaliums im Vergleich zu der negativen des Sauerstoffs. Der Bildung von SO_3 aus Schwefel und Sauerstoff haben wir schon gedacht; die Verbindung SO_3 besäße natürlich einen Überschuß an negativer Elektrizität, infolge dessen könnten nun die positiv unipolare Verbindung KO und die negativ unipolare SO_3 selbst noch zu $KO \cdot SO_3$ zusammentreten, die ihrerseits noch etwas positiv unipolar wäre und mit der negativ unipolaren Verbindung $Al_2O_3(SO_3)_3$ abermals in Reaktion zu treten vermöchte. Der schließlich resultierende Alaun wäre als praktisch elektrisch neutral zu betrachten.

Wir sehen hier also bereits klar ausgesprochen, daß chemische Wirkungen durch elektrische Kräfte hervorgebracht werden. Die Wärmeentwicklung bei chemischen Reaktionen, die ja in manchen Fällen mit Feuererscheinung verbunden ist, wurde als Folge der Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten angesehen und mit dem elektrischen Funken oder dem Blitz ausdrücklich in Parallele gestellt. Schwierigkeiten machte nur die Beantwortung der Frage, durch welche Kraft denn nun die beiden Atome nach der Reaktion, also nach Ausgleich des größten Teiles der entgegengesetzten Elektrizitäten noch zusammengehalten würden, denn bei den gwöhnlichen Erscheinungen der statischen Elektrizität träten anziehende Kräfte stets nur vor, nicht nach dem Ausgleich auf. In Ermangelung einer besseren Vorstellung wurde hier von einer besonderen Eigenschaft der Elektrizität gesprochen, die eben als chemische Verwandtschaft anzusprechen wäre und die in den gewöhnlichen Fällen nicht zum Ausdruck käme. Daß diese chemische Verwandtschaft trotz der fast verschwundenen Polarität dennoch elektrischer Natur sein müßte, wurde auch aus dem Umstande geschlossen, daß durch die elektrische Batterie die stärksten chemischen Verwandtschaften überwunden und die Bestandteile mit ihrer ursprünglichen Polarität regeneriert werden könnten. Diese von Berzelius scharf betonten Schwierigkeiten hat man neuerdings mit Hilfe der Elektronen zu beseitigen gesucht. Über die Frage aber, ob nur bei gewissen oder ob bei allen chemischen Verbindungen, auch bei denen, die keinerlei elektrisches Leitvermögen u. dgl. zeigen, die chemische Affinität elektrischer Natur sei, gehen die Meinungen noch auseinander.

Berzelius.

Berzelius selbst beschäftigte sich mit experimentellen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet nur am Anfang seiner Laufbahn, dann wandte er sich rein chemischen Forschungen zu und erwarb sich um die experimentelle und theoretische Entwicklung der anorganischen Chemie die größten Verdienste (vgl. S. 34 ff).

Im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts wurden fast ausschließlich qualitative Erwägungen und Beobachtungen angestellt. Es ist dies ja natürlich und der gewöhnliche Entwicklungsgang der verschiedenen Wissenschaftszweige. Erst mußte genügendes Tatsachenmaterial herbeigeschafft werden, dann erst konnte man einen Schritt weiter gehen und quantitative Beziehungen zu ermitteln sich bestreben. Wir haben schon angedeutet, daß namentlich die Einwirkung der Säule auf die Lösung vieler Stoffe und die dabei auftretenden Erscheinungen, besonders an den Polen, eingehend studiert worden waren.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie waren in nicht geringem Maße abhängig von der Entwicklung der rein physikalischen Seite der Elektrizitätslehre. Bevor nicht die Apparate und Anordnungen zur Messung von Stromstärke, Spannung und Widerstand dem Chemiker an die Hand gegeben wurden, und diese Begriffe selbst definiert waren, war die elektrochemische Forschung in enge Grenzen gebannt. Einen großen Fortschritt bedeuteten

Ohm und sein Gesetz.

daher die Arbeiten von Georg Simon Ohm, der 1787 zu Erlangen geboren, als Lehrer und Professor verschiedener Schulen, zuletzt in München tätig war

und dort 1854 starb. 1825 entdeckte er das nach ihm genannte Ohmsche Gesetz, um dessen Anerkennung er harte Kämpfe zu bestehen hatte. Dieses Gesetz unterschied die drei Begriffe Stromstärke, Widerstand und Spannung nicht nur scharf voneinander, sondern setzte sie in bestimmte Beziehung: die Stromstärke, d. i. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge ist proportional der Spannung, umgekehrt proportional dem Widerstand. Spannung und Widerstand sind zwei voneinander unabhängige Größen. Das Gesetz, das zunächst nur für Leiter erster Klasse aufgestellt war, gilt auch für Leiter zweiter Klasse, wobei aber zu beachten ist, daß an der Berührungsstelle von Leitern erster und zweiter Klasse stets besondere elektrische Spannungen auftreten, die zu berücksichtigen sind. Es gilt ferner für einen ganzen Stromkreis wie für jeden einzelnen Teil, wenn nur unter Spannung dann die Spannung zwischen den beiden Enden des Teiles verstanden wird. Allerdings kommen auch Ausnahmen von diesem Gesetz vor.

An dieser Stelle sei zur Veranschaulichung erwähnt, daß man jetzt die Einheit des Widerstandes mit dem Namen Ohm, die der Stromstärke mit dem Namen Ampère, die der Elektrizitätsmenge mit dem Namen Coulomb und die der Spannung mit dem Namen Volt (von Volta) bezeichnet. Unter 1 Ohm wird der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° verstanden, unter 1 Ampère die Stromstärke, welche in der Sekunde 0,3294 mgr Kupfer aus einer zweiwertiges Kupfer enthaltenden Lösung ausscheidet; die dabei durch den Querschnitt gegangene Elektrizitätsmenge heißt 1 Coulomb. Die Spannung endlich, die zwischen den beiden Polen eines Bleiakkumulators von bestimmter Konstruktion im ungeschlossenen Stromkreise herrscht, ist gleich 2 Volt. Gebraucht man diese Einheiten, so nimmt das Ohmsche Gesetz, indem der Proportionalitätsfaktor dann gleich 1 wird, die einfache Gestalt an: $\text{Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}$. Sind zwei Größen bekannt, so läßt sich die dritte unmittelbar berechnen.

Erst die Aufstellung dieses Gesetzes ermöglichte die späteren Forschungen auf dem Gebiete des Widerstandes von Lösungen bzw. des reziproken Wertes: der Leitfähigkeit von Lösungen, welche Forschungen wichtige Aufschlüsse über die Konstitution der Lösungen geben sollten. Zu bemerken ist übrigens, daß neben dem Ohmschen Widerstand kurze Zeit darauf Fechner noch einen weiteren Widerstandsbegriff einführte, den des Übergangswiderstandes, der an den Übergangsstellen von Leitern erster und zweiter Klasse vorhanden sein sollte. Dieser Übergangswiderstand hat noch wiederholt eine Rolle gespielt, er ist aber jetzt aufgegeben. Er kann vorgetäuscht werden entweder durch Bildung eines schlecht leitenden Überzuges an den Übergangsstellen, bzw. durch Entstehung einer isolierten Gasschicht oder durch Änderung der an dieser Stelle vorhandenen Spannung infolge Auftretens von Zersetzungsprodukten bei Stromdurchgang. Letztere mit dem Namen der Polarisation bezeichnete Erscheinung war schon von Ritter beobachtet und ist seither in ungemein zahlreichen Abhandlungen eingehend studiert worden. Wir kommen darauf noch zu sprechen.

Faraday und seine Entdeckungen.

Einen weiteren wichtigen Fortschritt auf dem Gebiete quantitativer Beziehungen verdanken wir Michael Faraday, einem Manne von ungewöhnlichen Geistesgaben. Faraday war 1791 in Newington in ärmlichen Verhältnissen — sein Vater war Schmied — geboren und in seinem zwölften Lebensjahr zu einem Buchbinder in die Lehre gekommen. Dort hatte er Gelegenheit, viel zu lesen, unter anderem auch einen Artikel über Elektrizität in einer Enzyklopädie, der ihn stark fesselte und den Wunsch in ihm erweckte, die Handelsgeschäfte, die er haßte, im Stiche zu lassen und sich der Wissenschaft zu widmen, die ihre Jünger, wie er meinte, mit freiem und liebenswürdigem Geiste erfüllte. Nach anfänglichem Abraten nahm ihn Davy, dessen Vorlesungen er besucht und an den er sich gewandt hatte, als Hilfsarbeiter, der aber zum Teil recht niedrige Funktionen zu verrichten hatte, in sein Laboratorium. Schon 1827 wurde er infolge seiner Aufsehen erregenden Entdeckungen Davys Nachfolger an der Royal Institution und wirkte dort mit seltenem Erfolge bis 1867. Er war ein ausgezeichneter Experimentator, und seine theoretischen, durchaus originellen Anschauungen sind, obwohl er ohne mathematische Schulung war, vielfach grundlegend geworden.

In der ersten Hälfte der dreißiger Jahre des Jahrhunderts legte er seine elektrochemischen Untersuchungen in einer Reihe von Abhandlungen der Royal Institution vor. Zunächst hatte er in umfassender Weise untersucht, ob es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die unabhängig von ihrer Entstehung durch Reibung oder durch Betätigung der Voltaschen Säule stets die gleichen Wirkungen auszuüben imstande wäre; eine Frage, die schon Volta selbst aufgeworfen, in beschränktem Maße untersucht und bejahend beantwortet hatte. Nachdem Faraday qualitativ die Identität der Elektrizitäten verschiedenen Ursprungs festgestellt hatte, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlaßten chemischen und magnetischen Wirkung und fand, daß diese drei Größen einander proportional waren.

Ein zweites Gesetz fand er beim Vergleich der durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen. Man kann den Vergleich am einfachsten in der Weise vornehmen, daß man die zu untersuchenden leitenden Stoffe, gewöhnlich in ihrer wäßrigen Lösung, in einem und demselben Stromkreis hintereinander schaltet. Das Ergebnis ist, daß unabhängig von der Konzentration der Lösungen, ihrer Temperatur, der Größe der Pole und von sonstigen Umständen die gleichzeitig an den Polen ausgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung, eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydsalzlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, daß auf 1 g Wasserstoff in der ersten Lösung 200 g Quecksilber in der zweiten und 100 g in der dritten Lösung kommen; die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 1 : 2, entsprechend ihrer Wertigkeit. Diese Tatsache ist auch für die Technik von Wichtigkeit, denn je nach der Wertigkeitsstufe des be-

treffenden Metalls wird man mit derselben Strommenge mehr oder weniger Metall gewinnen können. Aus einer Lösung mit gemischten Wertigkeitsstufen, z. B. mit einwertigem und zweiwertigem Kupfer, können unter Umständen Kupfermengen erhalten werden, die einer zwischen 1 und 2 gelegenen Wertigkeit entsprechen. Derartige Fälle bedürfen einer gesonderten Betrachtung.

Der Inhalt obiger beider Sätze wird gewöhnlich als das Faradaysche Gesetz bezeichnet. Die Hilfsmittel, die Faraday zu Gebote standen, gestatteten ihm nicht, die strenge Exaktheit seines Gesetzes festzustellen, diese haben dann spätere Forscher nachgewiesen. Doch kann sie naturgemäß nur so lange vorhanden sein, als es sich um Leiter zweiter Klasse handelt. Liegen Leiter erster Klasse oder Mischungen beider Arten vor, so müssen natürlich Abweichungen auftreten, und man kann nun umgekehrt das Faradaysche Gesetz als Kriterium benutzen, ob es sich in einem zu untersuchenden Falle um Leiter erster oder zweiter Klasse handelt.

Es mutet merkwürdig an, wenn wir erfahren, daß dieses auf rein experimenteller Feststellung beruhende Gesetz bald heftig, namentlich von Berzelius, befehdet und seine Richtigkeit bestritten wurde. Der Widerspruch war durch ein Mißverständnis veranlaßt. Trotz der Arbeiten von Ohm, die wir vorhin besprochen haben, war die Kenntnis der elektrischen Grundbegriffe noch recht mangelhaft, und Faraday selbst, der jene Arbeiten nicht zu kennen schien, war noch keineswegs zu völliger Klarheit und zu einer scharfen Unterscheidung von elektrischer Spannung und von Elektrizitätsmenge durchgedrungen. Das Faradaysche Gesetz gibt die Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge und den zersetzten Stoffmengen an, es sagt aber nichts aus über die zur Zersetzung nötige elektrische Energie. Um diese letztere zu erhalten, muß man die Elektrizitätsmenge noch mit der betreffenden Spannung multiplizieren, die von der Natur des zu zersetzenden Stoffes abhängt. Das Produkt von bewegter Elektrizitätsmenge und der zwischen zwei Punkten gemessenen Spannung gibt den Betrag der längs dieses Leiterstückes verbrauchten elektrischen Energie an. Messen wir die Spannung zwischen zwei in eine Flüssigkeit tauchenden Polen, so haben wir hier zwei Teile zu unterscheiden; der eine Teil ist nach dem Ohmschen Gesetz: Ampère $\times$ Ohm = Volt aus der Stromstärke und dem Widerstande des Leiterstückes unmittelbar berechenbar, stellt die Vernutzung der Energie, d. h. den Betrag dar, der in Wärme verwandelt wird, und kann durch Verkleinerung des Widerstandes und der Stromstärke auf ein Minimum herabgedrückt werden. Der andere Teil gibt den Wert an, der zur chemischen Arbeitsleistung notwendig ist, und spielt die oben angedeutete wichtige Rolle. Damals war man nun der irrtümlichen Meinung, das Faradaysche Gesetz sage aus, daß zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand nötig sei. Dies erschien den Fachgenossen mit Recht unmöglich, da die Festigkeit des Zusammenhaltes der durch den elektrischen Strom getrennten Bestandteile in den verschiedenen Verbindungen nicht gleich sein konnte.

Von Faraday stammt auch die noch heute gebräuchliche Nomenklatur. Die beim Durchgang des Stromes durch einen Leiter zweiter Klasse sich bewegenden ponderablen Teilchen nannte er Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden Kationen, die anderen Anionen. Die ersteren wanderten zur Kathode, die zweiten zur Anode, welche Namen er den Berührungsstellen der Leiter erster und zweiter Klasse gab; der Gesamtname dafür war Elektrode. Die Leiter zweiter Klasse selbst nannte er Elektrolyte.

Leitung und Art der Ionen.

Die Grotthusssche Theorie gab eine ausreichende Erklärung für das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse und veranschaulichte auch in glücklicher Weise den Vorgang der Wanderung der positiven und negativen Bestandteile der Molekeln zu den Elektroden durch die Annahme ihrer abwechselnden Wiedervereinigung und Spaltung. Nun zeigte aber reines Wasser eine sehr geringe Leitfähigkeit, die erst durch Zusatz von Säuren, Basen oder Salzen sehr hohe Werte annehmen konnte. Was bewirkte nun die Leitung? Der zugesetzte Stoff oder das Wasser, das jetzt auf irgend eine Weise besser leitend geworden wäre, oder beide zusammen? Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive und negative Ionen zu bezeichnen seien, war man nicht einig. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, daß z. B. im schwefelsauren Natrium, $NaO \cdot SO_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wäre, die zu den Elektroden wanderten. Später wurden von manchen Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichnet.

Daniell.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells, eines Landsmanns und Zeitgenossen von Faraday, geb. 1790 zu London, seit 1831 Professor der Chemie am Kings College in London, gestorben 1845, erledigt, die Frage der Beteiligung des Wassers an der Leitung allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen. Daniell elektrolysierte eine wäßrige Lösung von schwefelsaurem Natrium und von verdünnter Schwefelsäure in dem gleichen Stromkreis und fand, daß die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff untereinander und daß ferner die an den Elektroden des ersten Elektrolyten entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargetan. Nach ihr hätte, gemäß dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt worden sein, also eine doppelte elektrolytische Aktion stattgefunden haben müssen, was dem Faradayschen Gesetz widersprach. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, daß Na als positives, SO_4 als negatives Ion anzunehmen wären, die an den Elektroden entladen würden, unter Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf das Wasser einwirkten und Alkali bzw. Säure bildeten. Die entstandenen Mengen Alkali und Säure müßten dann mit den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz könnte die Leitung vermittelt haben, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff müßte sekundär sein; denn würde sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung

beteiligen, so könnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Säure- und Basismengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen.

Dieser letzte Schluß war vom Standpunkte der damaligen Anschauungen ganz sachgemäß, aber er ist, wie schon erwähnt, jetzt nicht mehr beweiskräftig, wenn auch tatsächlich die Leitung des Stromes fast ausschließlich durch die gelösten Stoffe und nicht durch das Wasser geschieht. Die entstandenen Alkali- und Säuremengen sind davon unabhängig, ob Wasserstoff primär oder sekundär entwickelt wird, die neue durch die später zu besprechende elektrolytische Dissoziationstheorie geschaffene Auffassung von der Konstitution der Elektrolyte wird dies unmittelbar erkennen lassen.

Die Ansichten Daniells über die Ionen wurden angenommen und durch die späteren Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigt. Man betrachtet heutzutage als positive Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale, z. B. H^+, Na^+, K^+, Ag^+, Hg^+, Hg^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, NH_4^+, $NH_3(CH_3)^+$, als negative die übrigbleibenden Reste der Verbindungen z. B., $\overline{OH}$, $\overline{NO_3}$, $\overline{Cl}$, $\overline{Br}$, $\overline{Fe(Cy)_6}$, $\overline{\overline{Fe(Cy)_6}}$. Den verschiedenwertigen positiven Ionen eines und desselben Metalls entsprechen die verschiedenwertigen isomeren negativen Ionen.

Daniell hat sich ein weiteres Verdienst durch die Konstruktion des nach ihm benannten galvanischen Elementes erworben. Bis zu seiner Zeit bediente man sich sogenannter Voltascher Einzelzellen oder Säulen, bei denen stets je zwei Metalle in eine einzige Flüssigkeit tauchten. Diese Elemente zeigten an ihrer Kathode stets Wasserstoffentwicklung und hatten den Nachteil, daß ihre im allgemeinen nicht erhebliche Spannung während des Gebrauches nicht konstant blieb, sondern dauernd abnahm. Durch Verwendung zweier Flüssigkeiten, von denen eine jede an der einzelnen Elektrode befindliche die Lösung eines Salzes des zugehörigen Elektrodenmetalls vorstellt, kann man jenen Übelstand bis auf ein Minimum beseitigen. Daniell speziell wählte die Anordnung: Zink /verd. Schwefelsäure bzw. Zinksulfatlösung/ gesättigte Kupfersulfatlösung mit festem Kupfervitriol /Kupfer mit ca. 1,1 Volt Spannung, bei deren Betätigung, wie er feststellte, Zink an der Anode nach dem Faradayschen Gesetz gelöst und Kupfer an der Kathode ausgeschieden wurde. Die beiden Lösungen wurden durch eine dünne für Flüssigkeiten durchlässige Tonplatte voneinander getrennt.

Die Wasserstoffentwicklung lernte man übrigens auch an der Einflüssigkeitszelle durch Anwendung von Oxydationsmitteln beseitigen; so stellt das sogenannte Chromsäure- oder Groveelement die Kombination: Zink /Lösung von Chromsäure/ Kohle vor und arbeitet ohne Gasentwicklung, indem an ihre Stelle die Reduktion der Chromsäure tritt. Ein solches Element vermag wohl anfangs eine hohe Spannung (ca. 2,0 Volt) zu liefern, die aber mit steigendem Zink- und fallendem Chromsäuregehalt stetig schwächer wird.

Neuerdings, seit Entwicklung der städtischen elektrischen Zentralen, die vielfach Gleichstrom liefern, bedient man sich nur noch wenig der galvanischen Elemente und ersetzt sie gern durch Akkumulatoren, von denen der gebräuch-

lichste der Bleiakkumulator ist. In geladenem Zustand ist seine positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt, der Elektrolyt ist ca. 20%ige Schwefelsäure. Bei seiner Betätigung entsteht an beiden Elektroden Bleisulfat, während die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Da er durch Aufladen mit dem Strom einer Zentrale leicht regeneriert werden kann und eine lange Lebensdauer bei sachgemäßer Behandlung besitzt, außerdem eine ziemlich befriedigende Konstanz der Spannung aufweist, so erfreut er sich großer Beliebtheit.

Für Normalelemente freilich, das sind solche, welche bei nicht zu hoher Stromdichte d. h. Stromstärke pro Einheit der Elektrodenoberfläche vollkommen konstante Spannung geben sollen, muß man bei dem Daniellschen Typus bleiben. Am häufigsten im Gebrauch ist jetzt das Weston- oder Kadmium-Normalelement, bestehend aus Kadmium (besser 10—13prozentiges Kadmiumamalgam)/ Paste von Kadmiumsulfat/ Paste von Quecksilberoxydulsulfat/ Quecksilber, das nach Vorschrift hergestellt eine Spannung von 1,0183—0,000038(t—20) Volt besitzt, wobei für t die Temperatur des Zimmers in Celsiusgraden einzusetzen ist.

Es sei noch erwähnt, daß man die Elemente außer in konstante und inkonstante auch in umkehrbare und nicht umkehrbare sondert. Zur ersten Klasse gehören vor allem die Normalelemente. Denken wir uns die elektromotorische Kraft (EK) eines solchen Elementes durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert; verringern wir die letztere ein wenig, so betätigt sich das Normalelement, indem Kadmium in Lösung geht und Quecksilber sich ausscheidet. Erhöhen wir sie, so findet der umgekehrte Vorgang, nämlich die Auflösung von Quecksilber und die Ausscheidung von Kadmium statt, und es kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, daß die maximale bei seiner Betätigung zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das Voltasche Element: Zink /verdünnte Schwefelsäure/ Silber. Bei seiner Betätigung geht Zink in Lösung, und Wasserstoff wird am Silber ausgeschieden und entweicht. Aus diesem Umstand ist schon ersichtlich, daß der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn ein Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchgeschickt wird. Es geht dann vielmehr Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink entwickelt.

Galvanoplastik und Galvanostegie.

Die Beobachtung, daß das an der Kathode im Daniellelement ausgeschiedene Kupfer sich allen Unebenheiten anpaßte, führte H. M. Jacobi Ende der dreißiger Jahre zur Entdeckung der Galvanoplastik, nachdem vereinzelte Beobachtungen in dieser Hinsicht schon am Anfang des Jahrhunderts gemacht worden waren. Dieser Zweig der Elektrochemie hat sich bekanntlich zu einer weitverbreiteten Technik ausgewachsen, in der leitende oder durch passende Überzüge leitend gemachte Körper mit den verschiedensten Metallen oder auch mit Legierungen überzogen werden. Man hat hier zwei Abteilungen

zu unterscheiden: die eigentliche Galvanoplastik, bei der die Metallniederschläge, von ihrer Unterlage getrennt, eine Nachbildung derselben vorstellen, und die Elektroplattierung oder Galvanostegie, bei der es sich um die Bildung eines schützenden bzw. das Objekt veredelnden Überzuges handelt, der unter Umständen recht dünn ist und stets mit der Unterlage innig verbunden sein soll.

Clausius und seine Theorie der Leitung.

In der zweiten Hälfte des Jahrhunderts, 50 Jahre nach ihrer Aufstellung, begann man ernstlich die Unzulänglichkeit der Grotthussschen Hypothese zu empfinden. Clausius, geboren 1822 in Pommern, gestorben 1888 als Professor der Physik in Bonn, hochverdient um die Entwicklung der mechanischen Wärmetheorie und der kinetischen Gastheorie, hob zuerst ihren Widerspruch mit der Erfahrung scharf hervor. Nach Grotthuss durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst dann eintreten, wenn die Kraft der Elektrizitätsquelle und die davon abhängige Ladung der Elektroden so groß geworden war, daß die entgegengesetzt elektrisch geladenen Teilchen aus dem Molekularverbande getrennt werden konnten. Darnach mußte man erwarten, daß, wenn die angewandte Kraft zu gering war, keine Leitung durch den Elektrolyten, also Stromlosigkeit vorhanden wäre. In der Tat fand man aber, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, nämlich bei Vermeidung von Polarisation, wie z. B. bei der Anordnung Silber, Silbernitratlösung, Silber, bereits bei Anlegung einer minimalen Spannung Leitung eintrat, und das Ohmsche Gesetz für das reine Phänomen der elektrolytischen Leitung von der Spannung Null an gültig war. Daraus ergab sich eigentlich der Schluß, daß zur Trennung der Ionen aus dem Molekularverbande gar kein Arbeitsaufwand nötig ist, oder mit anderen Worten, daß die einzelnen Ionen frei und unverbunden in der Flüssigkeit vorhanden sind, was wir auch heutzutage annehmen. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten aber Clausius, diesen Schluß in aller Strenge zu ziehen, und er schlug einen Mittelweg ein. Entsprechend den Annahmen der kinetischen Gastheorie stellte er sich vor, daß positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest miteinander verbunden wären, sondern sich in einem Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, daß die Schwingungen so lebhaft würden, daß etwa das positive Teilchen zu dem negativen der Nachbarmolekel in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beiden zusammen weiterschwingen und die nun freigewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen in eine begünstigte Lage kommen usf., so daß auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven und negativen Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wirkte auf die Flüssigkeitsteilchen eine elektrische Kraft, so würde der Austausch und das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern solche Zerlegungen, bei denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgten, würden erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtete man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so würden nun offenbar mehr positive Teilchen in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung

hindurchgehen. Da für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so könnte man sagen, es bewegte sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildete den galvanischen Strom in der Flüssigkeit.

Der Fortschritt in den Anschauungen von Clausius gegenüber denen von Grotthuss bestand also darin, daß durch den Strom nicht eine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der geladenen Teilchen nach den Elektroden hin bewirkt wurde. Zur selben Zeit etwa begannen die Arbeiten W. Hittorfs über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse, die zu den klassischen Untersuchungen auf elektrochemischem Gebiet gezählt werden müssen. Hittorf war 1824 zu Bonn geboren und seit 1852 Professor der Physik und Chemie an der Akademie zu Münster; er lebt noch heute, seit vielen Jahren im Ruhestand. Außer den elektrochemischen Arbeiten hat er wertvolle Untersuchungen über die mehrfachen Spektra der Elemente und die in verdünnten Gasen stattfindenden Entladungen angestellt, wobei er die Kathodenstrahlen entdeckte. Auch auf rein chemischem Gebiet knüpfen sich an seinen Namen wichtige Entdeckungen.

Hittorf; Wanderung der Ionen.

In seinen hier zu besprechenden Untersuchungen behandelt er die Frage, wie das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zueinander sei. Man neigte bis dahin im allgemeinen der Ansicht zu, daß die beiden Ionen gleich schnell wanderten, und die Tatsache, daß bei der Zersetzung an den Elektroden nach dem Faradayschen Gesetz äquivalente Mengen der Zersetzungsprodukte auftraten, schien eine Bekräftigung dieser Ansicht. In Wahrheit hat aber der Vorgang der Zersetzung an den Elektroden und alle damit zusammenhängenden Erscheinungen wie Polarisation usw. direkt nichts mit dem Vorgang der Leitung zu tun. Erst die strikte Trennung dieser Verhältnisse gewährte einen klaren Einblick.

Hittorf erkannte mit scharfem Blick, daß die an den Elektroden während der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsänderungen die relative Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen zu bestimmen gestatten müßten. Sehen wir zu, wie das möglich ist.

Die Elektrizitätslehre sagt uns, daß in einem Stromkreis die Stromstärke in jedem Querschnitt gleich sein müsse. Ob aber dabei nur positive Elektrizität in der einen oder nur negative Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung fließen müsse, oder etwa zu einem Viertel positive und zu drei Vierteln negative, darüber macht sie keine Aussage, stellt es vielmehr frei. Denn die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist gleichwertig der Bewegung negativer in der entgegengesetzten, weswegen wir formal berechtigt sind, die gesamte Elektrizität in der einen Richtung wandernd zu denken. Man hat bei den Metallen als Wanderungsrichtung der Elektrizität die der positiven angenommen, neuerdings hat sich aber ergeben, daß bei ihnen lediglich außerordentlich kleine negativ geladene Teilchen, die Elektronen, wandern. In

einem Elektrolyten wandern beide Teilchen. Für eine gleich schnelle Wanderung liegt kein allgemeiner Grund vor. Tatsächlich sind die Wanderungsgeschwindigkeiten nur ausnahmsweise gleich. Wasserstoff- und Chlorion z. B. zeigen bei gleichen wirkenden elektrischen Kräften in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur Wanderungsgeschwindigkeiten, die sich wie 5 : 1 verhalten. Bei einem festen Elektrolyten, dem Glas, kennen wir einen Fall, wo das negative Ion überhaupt nicht wandert, sondern nur das positive.

Denken wir uns zwischen zwei parallelen Wandungen eines Gefäßes, die als Elektroden ausgebildet seien, dreißig Grammäquivalente Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung und den Inhalt durch zwei den beiden Elektroden parallele durchlässige Scheidewände in drei gleiche Teile geteilt. Wir leiten nun die Elektrizitätsmenge F durch die Lösung, die gerade genügen soll, um an der Elektrode A ein Grammäquivalent Wasserstoff und an der Elektrode B ein Grammäquivalent Chlor auszuscheiden, die wir uns entfernt denken. Die gleiche Elektrizitätsmenge F muß durch jeden beliebigen Querschnitt, also auch durch die beiden Scheidewände C (benachbart A) und D (benachbart B) gegangen sein. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde $^1/_2$ Grammäquivalent H^+ mit $^1/_2$ F aus BD durch die Abteilung DC nach AC hinüber und $^1/_2$ Grammäquivalent Cl mit ebenfalls $^1/_2$ F von AC durch CD nach DB herüber gewandert sein, zusammen 1 Grammäquivalent Ionen durch jeden Querschnitt. Da aus AC 1 Grammäquivalent H^+ durch Zersetzung entfernt, $^1/_2$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in AC jetzt noch $9^1/_2$ Grammäquivalente H^+ und, da $^1/_2$ Grammäquivalent $\overline{Cl}$ von AC fortgegangen ist, auch genau soviel $\overline{Cl}$. Durch eine ähnliche Betrachtung finden wir auch für DB $9^1/_2$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff. Daraus folgt, daß bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit die Konzentrationsabnahme des Elektrolyten in AC und BD einander gleich und zusammen gleich der Gesamtmenge des zersetzten Elektrolyten sein muß. In der mittleren Schicht ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung erhalten geblieben, weil genau so viel Ionen immer hinzugekommen wie fortgewandert sind. Diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Wenn die H^+ fünfmal so schnell wandern wie die $\overline{Cl}$, so werden beim Hindurchleiten der Elektrizitätsmenge F $^5/_6$ Äquivalente H^+ mit $^5/_6$ F von BD durch DC nach AC und $^1/_6$ Äquivalente $\overline{Cl}$ mit $^1/_6$ F von AC durch CD nach DB wandern, zusammen wieder ein Grammäquivalent Ionen mit der Ladung F durch einen jeden Querschnitt. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil ist offenbar wieder nicht geändert, sondern nur die in AC und BD. Rechnen wir die Änderung wie oben aus, so befinden sich in AC, an der Kathode, noch $9^5/_6$, in BD, an der Anode, nur noch $9^1/_6$ Grammäquivalente Chlorwasserstoff, oder in AC ist ein Verlust von $^1/_6$, in BD von $^5/_6$ Äquivalent eingetreten. Wir entnehmenaus diesen beiden Beispielen die Regel: Der Verlust an der Kathode verhält sich zum Verlust an der Anode wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions l_A zu der des Kations l_K.

Statt mit Verlusten rechnet man gewöhnlich mit den übergeführten Mengen. Setzen wir die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Mengen des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten gleich 1 — beide sind ja gleich nach dem Faradayschen Gesetz —, und ist der Bruchteil n des Anions von der Kathode zur Anode durch Wanderung übergeführt, so muß der Bruchteil 1 — n des Kations von der Anode zur Kathode übergeführt worden sein. Diese experimentell feststellbaren Werte n und 1 — n nennt man die Überführungszahlen des Anions bzw. des Kations, und ihr Verhältnis gibt uns nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten; es gilt $\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K} = \frac{\text{Verlust an der Kathode}}{\text{Verlust an der Anode}}$. Aus der ersten Gleichung ergibt sich ohne weiteres $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ und $1 - n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$. n und 1 — n stellen also die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden entsprechenden Ionen, d. h. das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des einzelnen Ions zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionen vor. Bei mehrwertigen Ionen muß auf die Wertigkeit entsprechende Rücksicht genommen werden.

Bei flüchtiger Überlegung ist man zunächst der Meinung, daß bei schnellerer Wanderung des einen Ions eine Anreicherung dieser Ionenart an der einen Elektrode und eine entsprechende Verarmung an der andern eintreten müßte. Dies ist, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall und wäre auch unmöglich, weil sonst freie elektrostatische Ladungen auftreten müßten, zu deren Herstellung ein enormer nicht zur Verfügung stehender Arbeitsaufwand nötig wäre. Aus dem gleichen Grunde müssen stets in einem bestimmten Volum des Elektrolyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden sein, und andererseits muß bei der Ausscheidung an den Elektroden stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verlassen, wie es das Faradaysche Gesetz verlangt. Unmittelbar an den Elektroden, wo ja nur positive oder nur negative Ionen ausgeschieden werden, geht natürlich auch die Stromleitung anders vor sich als in der Mitte des Elektrolyten, es geht hier nur positive bzw. nur negative Elektrizität durch den Querschnitt.

Man könnte noch die Frage stellen: Wie kann an einer Elektrode ein Grammäquivalent Cl ausgeschieden werden, wenn nur $^1/_6$ Grammäquivalent durch Wanderung zur Elektrode geführt wird? Darauf ist zu erwidern, daß an den Elektroden stets ein Überschuß von Ionen vorhanden ist, so daß jederzeit mehr ausgeschieden werden können, als durch Wanderung hinzukommen. Die gewöhnliche Diffusion greift hier helfend ein.

Bei gemischten Elektrolyten, etwa in einer Lösung von Chlorkalium und Bromnatrium, beteiligen sich beide Elektrolyte an der Wanderung im Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten. Die Tatsache, daß an der positiven Elektrode nur Chlor und kein Brom, wenigstens nicht in wägbarer Menge, ausgeschieden wird, zeigt aufs deutlichste, daß, wie schon vorhin betont, die Phänomene der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden scharf auseinanderzuhalten sind.

Diese Überführungszahlen, die sich mit dem Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur ändern, sind späterhin für viele Ionen bestimmt worden und gewähren wichtige Einblicke in die Konstitution der Elektrolyte. Vor allem gestatten sie auch in Verbindung mit Molekulargewichtsbestimmungen die Feststellung der Ionen, in die ein Elektrolyt zerfällt. Diese Ionen können je nach der Konzentration der Lösung infolge von Komplexbildung verschieden sein, und so finden wir denn auch vielfach starke Änderungen der Überführungszahlen mit Änderung der Konzentration. Eine gewisse Änderung tritt allerdings auch bei unveränderter Ionenbildung ein, denn mit steigender Konzentration werden die Ionen durch die nicht leitenden Teilchen stärker und stärker gehindert werden. Von einer gewissen Verdünnung an bleibt die Überführungszahl konstant. Von der bei der Messung angewandten Stromstärke ist die Überführungszahl stets unabhängig.

Als Hittorf zuerst mit seinen Anschauungen hervortrat, erfuhr er großen Widerspruch, ja geradezu Ablehnung, und es hat ca. 3 Jahrzehnte gedauert, bis sie zur allgemeinen Anerkennung kamen.

Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Während der Streit um die Hittorfschen Arbeiten ausgefochten wurde, bemühten sich die Physiker, neue und bequeme Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten zu schaffen. Bei Leitern erster Klasse war diese Sorge nach Aufstellung des Ohmschen Gesetzes durch die Methode von Wheatstone erledigt. Bei Leitern zweiter Klasse störte aber die bei Stromdurchgang an den Elektroden in den meisten Fällen auftretende Polarisation, deren Betrag außerdem schwankte. Diese Schwierigkeiten wurden durch mehr oder minder gute Methoden zu überwinden gesucht, die wir aber übergehen können, da sie alle durch die Methode von Friedrich Kohlrausch verdrängt wurden, deren erste Anfänge ins Jahr 1869 reichen und die bald nach mannigfachen Verbesserungen gern benutzt wurde. In ihrer heutigen Gestalt beruht sie auf der Anwendung von Wechselströmen von hoher Frequenz, die mit Hilfe eines kleinen Induktoriums mit Unterbrecher erzeugt werden, und von unangreifbaren Platinelektroden, die zur Erzielung einer großen Oberfläche platiniert sind; dadurch wird die Polarisationswirkung des einzelnen Stoßes unschädlich gemacht, und wir können den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen, wenn wir uns nur mit Rücksicht auf den angewandten Wechselstrom eines Telefons zur Nulleinstellung bedienen.

Friedrich Kohlrausch.

Fr. Kohlrausch war 1840 zu Rinteln geboren, lehrte an verschiedenen Universitäten und war schließlich von 1895—1905 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichanstalt. 1910 starb er im Ruhestande. Ihm verdanken wir auf unserem Gebiet mustergültige Messungen und die Einführung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit.

Unter spezifischer Leitfähigkeit κ versteht man ganz wie bei Leitern erster Klasse die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit, die ein Flüssigkeitszylinder von 1 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe hat. Speziell für Lösungen, mit denen wir es vorzugsweise zu tun haben, hat sich jedoch der Begriff der spezifischen Leitfähigkeit als ungeeignet für numerische Beziehungen

erwiesen. Bei ihnen hängt die Leitfähigkeit fast ausschließlich vom gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmäßig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die zwischen zwei 1 cm voneinander entfernten parallelen unangreifbaren Elektroden 1 Grammäquivalent gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die äquivalente Leitfähigkeit Λ. Zwischen der spezifischen Leitfähigkeit, die nach der Kohlrauschschen Methode leicht zu bestimmen ist, und der äquivalenten Leitfähigkeit herrscht nun die Beziehung $\Lambda = \kappa\varphi$, wo φ das Volum in ccm bedeutet, in dem ein Grammäquivalent gelöst ist; da uns φ bekannt oder leicht zu ermitteln ist, so können wir auch ohne weiteres zur Kenntnis von Λ gelangen.

Kohlrausch setzte seine Messungen in Beziehung zu denen von Hittorf und gelangte so zu wichtigen Schlüssen. Wir werden zu ihrer Erörterung aber erst nach Besprechung der elektrolytischen Dissoziationstheorie übergehen, weil das Verständnis auf dieser Grundlage leichter ist.

Chemische Theorie des galvanischen Elementes.

Die Ansicht Voltas, daß die Spannung der galvanischen Kette ihren Sitz lediglich an der Berührungsstelle der beiden Metalle hätte, war inzwischen immer lebhafter, zumal von de la Rive, bekämpft worden, und die Anhänger einer chemischen Theorie der galvanischen Kette hatten gegenüber den Verfechtern der reinen Kontaktelektrizität stark an Boden gewonnen. Zu Voltas Zeiten war das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch nicht aufgestellt, und er wußte nichts davon, daß die Energie des galvanischen Stromes nur auf Kosten einer anderen Energieart entstehen kann. Er hielt ein Perpetuum mobile für möglich und demnach die Herstellung einer Anordnung, die ohne Abnutzung und Bedienung unerschöpfliche Mengen von elektrischer Energie liefern könnte, für eine zwar ungemein schwierige, aber nicht unmögliche Aufgabe. Nachdem jedoch in der Mitte des 18. Jahrhunderts die Auffindung des Gesetzes geglückt war, ließ sich Voltas Auffassung in der ursprünglichen Gestalt nicht mehr halten. Die chemischen Reaktionen, die zwischen Metall und Flüssigkeiten eintreten und die früher als nebensächlich angesehen wurden, mußten nun als Ursache für die Erzeugung des Stromes betrachtet werden. Als hauptsächlichsten Sitz für die Spannung eines galvanischen Elementes mußte man sich schließlich auch entschließen, die Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeiten anzunehmen. Ob allerdings die Spannung an der Berührungsstelle der beiden Metalle gleich Null ist, erscheint auch heutzutage noch fraglich, wahrscheinlich dürfte sie einen kleinen Wert besitzen.

Noch eine andere Aufklärung war von den Anhängern der chemischen Theorie der Voltaschen Kette zu geben: Geht die chemische Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge quantitativ in elektrische Energie über oder nur zum Teil? Man kann experimentell prüfen, ob das der Fall ist. Dazu braucht man nur die chemische Energie eines bestimmten Vorganges durch kalorimetrische Messungen zu bestimmen, dann diesen Vorgang in einem galvanischen Element sich abspielen lassen und die dadurch erzeugte elektrische Energie, in Wärme umgesetzt, mit jener zu vergleichen. Man hatte solche Messungen mit dem Daniellelement ausgeführt und aus der guten Übereinstim-

mung, die gefunden wurde, geschlossen, daß die chemische Energie sich völlig in elektrische umsetzte. Messungen an anderen Elementen zeigten dann freilich später, daß diese befriedigende Übereinstimmung nur in seltenen Fällen zu finden ist, und im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie besteht; und zwar kann erstere größer oder auch kleiner als letztere sein. Im ersten Falle arbeiten die Elemente unter Wärmeentwicklung, indem der Überschuß an chemischer Energie als Wärme an den beiden Elektroden, den Orten der chemischen Reaktion zum Vorschein kommt, im zweiten unter Wärmeabsorption, indem die fehlende Energie aus der Wärme der Umgebung genommen wird. Durch Aufstellung einer Beziehung zwischen chemischer Energie, elektrischer Energie und dem Temperaturkoeffizienten der EK des zu untersuchenden Elementes konnten die Verhältnisse quantitativ erfaßt werden.

Diese wichtigen Untersuchungen sind mit mehreren Namen, insbesondere mit dem von Helmholtz verknüpft, der damals in vollster Schaffenskraft stand. Er war 1821 zu Potsdam geboren, wurde Militärarzt, Professor der Physiologie, 1871 Professor der Physik in Berlin und 1888 Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, in welcher Stellung er 1894 starb. Verschiedene seiner Arbeiten sind von fundamentaler Wichtigkeit, am bekanntesten ist seine Schrift „Über die Erhaltung der Kraft".

Fortschritte durch van't Hoff.

Einen außerordentlichen Aufschwung nahm die Entwicklung der Elektrochemie durch zwei im Jahre 1887 erschienene Arbeiten. Die eine rührt von van't Hoff her und ist betitelt „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen". Van't Hoff, geboren 1852 zu Rotterdam, seit 1878 Professor an der Universität zu Amsterdam, siedelte 1895 nach Berlin über als Mitglied der Akademie der Wissenschaften und starb daselbst 1911. Er muß als einer der hervorragendsten Forscher auf dem Gebiete der physikalischen Chemie bezeichnet werden. In der oben genannten Abhandlung weist er theoretisch und experimentell nach, daß die Gasgesetze von Boyle-Mariotte und von Gay Lussac auch für verdünnte Lösungen gelten, wenn man nur an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck setzt, und kommt zu folgender überaus bedeutungsvollen Verallgemeinerung des Avogadroschen Satzes: „Bei gleichem osmotischem Druck und bei gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist."

Folgender Versuch wird uns zeigen, was wir unter osmotischem Druck zu verstehen haben. Wir stellen ein mit Wasser gefülltes Gefäß in ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir ein bestimmtes Volum, z. B. Zuckerlösung, derart gebracht haben, daß das Niveau in beiden Gefäßen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran erhält man, indem man in das mit Pergamentpapier oder einem Tonplättchen unten geschlossene Glasrohr z. B. Kupfersulfatlösung gibt und es in eine Ferrocyankaliumlösung taucht; die beiden Flüssigkeiten

füllen dann mit dem bei ihrer Berührung entstehenden Niederschlag von Ferrocyankupfer die Poren des Zwischenkörpers aus und erzeugen auf diese Weise die gesuchte Membran, die nach Abspülen und Auswaschen zu beliebiger Verwendung bereit ist.

Eine solche halbdurchlässige Membran gewährt, wie schon der Name andeutet, dem Lösungsmittel, hier dem Wasser, freien Durchtritt, aber nicht dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, daß die Flüssigkeitssäule in dem Rohr allmählich steigt, indem Wasser aus dem Gefäß durch die Membran nachdringt. Wollen wir dieses Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Wassersäule einen Druck ausüben; dieser Druck zeigt uns den osmotischen Druck an und spielt für die gelösten Stoffe dieselbe Rolle wie der Gasdruck für die Gase.

Wir können uns sein Zustandekommen unschwer erklären, wenn wir den in einem Lösungsmittel gelösten Molekeln eines Stoffes mutatis mutandis das gleiche Verhalten zuerkennen wie den Gasmolekeln und ihnen demgemäß auch ein Ausdehnungsbestreben zuschreiben. Letzteres kommt allerdings infolge des an der Oberfläche einer Flüssigkeit bzw. Lösung herrschenden riesigen Binnendruckes, der jenem entgegenwirkt, gewöhnlich nicht ohne weiteres zum Ausdruck. Wir können es aber zur Erscheinung bringen, wenn wir uns einer halbdurchlässigen Membran bedienen, an der keine Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist und durch die ungestört vom Binnendruck neues Lösungsmittel eintreten und das Ausdehnungsbestreben sich äußern kann.

Die obengenannten Gasgesetze kann man in die sogenannte Zustandsgleichung $pv = RT$ zusammenfassen, die für Gase und gelöste Stoffe gültig ist. R ist eine Konstante und hat in beiden Fällen den gleichen Wert, T bedeutet die Temperatur in absoluter Zählung (Nullpunkt $= -273$ Celsiusgrade), p den in dem betreffenden Falle gemessenen Druck und v das Volum, in dem ein Grammolekül des Gases odes des zu untersuchenden gelösten Stoffes enthalten ist. Da R, T stets bekannt und p zu messen ist, so kann v bestimmt werden. Kennen wir nun noch die analytisch leicht zu ermittelnde Konzentration, d. h. die Gewichtsmenge gelösten Stoffes in der Volumeinheit, so erhalten wir durch Multiplikation von v mit der Konzentration das Grammolekulargewicht. Die Kenntnis des osmotischen Druckes, die außer durch direkte osmotische Bestimmungen auch indirekt durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, die eine Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, erworben werden kann, gestattet also, die Frage nach der Molekulargröße der gelösten Stoffe zu beantworten, und damit einen wesentlichen Einblick in die Konstitution der Lösungen zu tun.

Eine große Schwierigkeit machte sich jedoch in der ersten Zeit geltend und ließ auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen häßlichen Schatten fallen. Viele in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze zeigten Molekulargewichte, die erheblich kleiner waren, als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Stoffe erwarten ließ, oder zeigten bei Annahme „normaler" Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke.

In einer ähnlichen Lage hatte sich wenige Jahrzehnte zuvor die Molekulartheorie der Gase befunden. Während z. B. das Formelgewicht des Salmiaks $NH_4Cl = 53{,}5$ ist, und demnach sein Molekulargewicht im Gaszustande keinesfalls kleiner als diese Zahl sein sollte, wurde es wesentlich kleiner und zwar je nach den Umständen schwankend zwischen jenem Werte und seiner Hälfte gefunden. Nur zögernd hatte man sich damals zur Annahme einer teilweisen Dissoziation in $NH_3 + HCl$ entschlossen, an der heutzutage niemand mehr zweifelt. Der Gedanke, eine solche Dissoziation auch in Lösungen anzunehmen, lag nahe und wurde auch ausgesprochen, ohne jedoch Anklang zu finden. Der Gedanke schien absurd, daß Stoffe wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften zusammengehalten glaubte, in Chlor und metallisches Kalium gespalten sein sollten, in metallisches Kalium, das unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung der Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklasse entschloß, mußten die Widersprüche gehoben werden. Dies verdanken wir Svante Arrhenius, geboren 1859 bei Upsala. Er arbeitete mit Unterstützung der Stockholmer Akademie der Wissenschaften mehrere Jahre hindurch in den Laboratorien verschiedener Hochschulen, wurde 1895 Professor der Physik an der neuerrichteten Stockholmer Hochschule und 1905 als erster Leiter des Nobelinstitutes für physikalische Chemie. Seine Arbeiten beziehen sich vielfach auf die Ausbildung und Stützung der von ihm geschaffenen wichtigen elektrolytischen Dissoziationstheorie; in der letzten Zeit hat er seine Aufmerksamkeit vorzugsweise der kosmischen Physik zugewandt.

Arrhenius und seine Dissoziationstheorie.

Arrhenius wies in seiner Arbeit „Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe" darauf hin, daß nur diejenigen Lösungen, welche einen zu großen osmotischen Druck zeigten, den galvanischen Strom leiteten und zwar um so besser, je größer die Abweichungen vom normalen, d. h. dem nach dem Formelgewicht zu erwartenden Druck waren. Die anderen Lösungen leiteten so gut wie gar nicht. Zur Erklärung nahm er an, daß die die Leitung bewirkenden gelösten Stoffe zum Teil gespalten wären, und nur die Spaltungsprodukte die Leitung vollführten; er schrieb ihnen elektrische Ladungen zu und nannte sie „Ionen". Auch verfehlte er nicht darauf hinzuweisen, wie durchsichtig eine Reihe anderer physikalischer und chemischer Tatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

In einer Lösung von Chlornatrium befinden sich also nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie neben undissoziierten Molekeln NaCl (eventuell auch Polymolekeln) die Ionen Na^+ und $\overline{Cl}$. Unter dem Dissoziationsgrad versteht man die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte bei fehlender Dissoziation vorhandene Molekelzahl. Diesen Dissoziationsgrad γ kann man einmal aus Messungen des osmotischen Druckes berechnen, wenn man die Anzahl der Ionen kennt, in die eine Molekel sich spaltet, bei NaCl zwei, und den „normalen Druck", der bei fehlender Dissoziation auftreten würde, was beides der Fall. Sodann kann γ auf einem zweiten völlig verschiedenen und unabhängigen Wege mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden, wie

wir sogleich sehen werden, und Arrhenius wies nach, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Werte von γ gut miteinander übereinstimmten, was natürlich wesentlich zur Stütze seiner Theorie beitrug.

Die Dissoziation, um die es sich hier handelt, ist nicht mit der des Salmiaks zu vergleichen. Die Spaltungsprodukte in der Lösung tragen elektrische Ladungen und sind frei beweglich, der Energieinhalt ist z. B. beim Na^+ ein ganz anderer als beim Natriummetall. Daß sie frei sind und nicht dem Einfluß der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzten Ladungen unterliegend in den gebundenen Zustand, wie ihn eine nicht dissoziierte Molekel vorstellt, übergehen, muß besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels zugeschrieben werden, vielleicht seiner Fähigkeit, sich an die Ionen anzulagern und mit ihnen Komplexe zu bilden; denn viele Tatsachen sprechen dafür, daß die Ionen mit einer Anzahl Molekeln des Lösungsmittels verbunden sind. In der Annahme der freien Ionen besteht eben die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, und es kann sich weiterhin nur um die Frage handeln: Bringt uns die Annahme solcher elektrisch geladener Teilchen Vorteil für unsere wissenschaftliche Erkenntnis? Diese Frage kann man heute mit einem unbedingten Ja beantworten.

Der Theorie blieben zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, doch überwand sie alle siegreich, und ihre Zweckmäßigkeit wird gegenwärtig von der großen Mehrzahl der Forscher anerkannt. Sie gewährt in der Tat alle Vorteile, die man von einer guten Theorie verlangen kann: sie faßt eine große Anzahl scheinbar unzusammenhängender Tatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammen und ist eine gute Führerin bei neuen Forschungen. Auch wir wollen uns ihrer fortan bedienen.

Die Hittorfschen Untersuchungen über die Wanderung der Ionen erscheinen in ihrem Lichte viel einfacher, als sie sich den Zeitgenossen darstellten. Das gleiche gilt von den Resultaten Kohlrauschs, die wir bereits kurz erwähnt haben und auf die wir jetzt näher eingehen wollen.

Äquivalente Leitfähigkeiten

Kohlrausch fand, daß die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen binären, d. h. aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyte in wäßriger Lösung mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunahm, und daß oftmals bei großer Verdünnung ein Grenzwert erreicht wurde, der dann konstant blieb. War dieser Wert erreicht, so galt das Gesetz: Die äquivalente Leitfähigkeit eines (binären) Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation zukommt; oder mit anderen Worten: Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen.

Die Dissoziationstheorie gibt eine einleuchtende Erklärung für dies Verhalten. Erinnern wir uns der früher gegebenen Erläuterung des Begriffes der äquivalenten Leitfähigkeit, so wird diese letztere um so größer sein, je mehr der gelöste Stoff in Ionen gespalten ist, denn nur von der Anzahl der Ionen hängt die Leitfähigkeit ab. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissoziationsgrad γ und dementsprechend die Leitfähigkeit zu, und der maximale Wert wird erreicht sein, wenn praktisch das ganze Grammäquivalent des Elektrolyten

in Ionen gespalten, γ also $= 1$ ist. Eine weitere Änderung kann nun bei steigender Verdünnung nicht mehr eintreten.

Der Vorzug der Anschauung von Arrhenius gegenüber der von Clausius tritt in diesem Falle deutlich zutage. Nach letzterer sollte die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen, und man müßte erwarten, daß diese und damit die äquivalente Leitfähigkeit um so größer wird, je konzentrierter die Lösung ist, da dann die Molekeln doch leichter und häufiger miteinander in Berührung kommen können. Die Erfahrung lehrt das Gegenteil in Übereinstimmung mit den Folgerungen der Arrheniusschen Theorie.

Die Größe der äquivalenten Leitfähigkeit einer Lösung ist außer von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen abhängig von der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Vergleichen wir daher die äquivalente Leitfähigkeit völlig dissoziierter Lösungen verschiedener (binärer) Säuren, Salze oder Basen, so haben wir es stets mit der gleichen Anzahl Ionen zu tun, und die äquivalenten Leitfähigkeiten werden sich verhalten wie die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Größen, und wir können setzen $\Lambda = K(l_K + l_A)$, wo K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängt, bedeutet. Früher haben wir bereits die relative Wanderungsgeschwindigkeit kennen gelernt. Aus dem Verhältnis und aus der Summe lassen sich nun ohne weiteres die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten finden, und wir erhalten, wenn wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1 setzen, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten ausdrücken, $l_A = n\Lambda$ und $l_K = (1 - n)\Lambda$.

Man hat diese Werte für viele einzelne Ionen bestimmt, und sie stellen charakteristische Größen vor. Später hat man sie auch direkt in cm pro Sekunde gemessen; man kann dies tun, wenn es sich z. B. um farbige Ionen handelt, bei deren Wanderung sich die Farbgrenze verschiebt. In verdünnten Lösungen bei 18° hat man bei einem Potentialabfall von 1 Volt pro cm folgende Werte, um einige Beispiele zu geben, gefunden. Für $\overline{K^+} = 0{,}000669$ cm/sec., für $H^+ = 0{,}003263$ cm/sec., für $\overline{Cl} = 0{,}000677$, für $\overline{OH} = 0{,}001802$ cm/sec. Man nennt diese Wanderungeschwindigkeiten die absoluten. Sie sind, wie man sieht, recht klein, am größten für H^+ und $\overline{OH}$. Der Grund für die Kleinheit liegt in dem ungeheuren Reibungswiderstand, den die Ionen bei ihrer Bewegung durch das Wasser zu überwinden haben. Mit steigender Temperatur nehmen sie zu.

Bei weitgehender Verdünnung, falls alle Molekeln in Ionen gespalten sind, gilt $\Lambda = l_K + l_A$. Ist nur die Hälfte gespalten, so kann die Leitfähigkeit nur halb so groß sein, und wir müssen schreiben $\Lambda = {}^1/_2(l_K + l_A)$, wenn wir die Voraussetzung machen, daß der Reibungswiderstand unverändert

geblieben ist. Allgemein muß demnach gelten $\Lambda_\varphi = \gamma\,(l_K + l_A)$, wobei Λ_φ die äquivalente Leitfähigkeit bedeutet, die ein Elektrolyt besitzt, wenn ein Grammäquivalent im Volum φ ccm gelöst ist, und γ den Anteil, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissoziationsgrad. Bezeichnen wir den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit mit Λ_∞, so ist, da $\Lambda_\infty = l_K + l_A$ und $\Lambda_\varphi = \gamma\,(l_K + l_A)$ ist, $\gamma = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}$. Man kann also, wie bereits vorhin angedeutet, γ allein aus Leitfähigkeitsversuchen, die bequem auszuführen sind, bestimmen.

Die Ermittlung von γ, dessen Wert von der Temperatur abhängt, hat sich in der Folge zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet, denn es besteht ein Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und chemischer Reaktionsfähigkeit. Auch kann man bei Kenntnis von γ für die betreffende Lösung und unter Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die gelösten Stoffe (bei genügender Verdünnung) eine Konstante, die sogenannte Dissoziationskonstante, berechnen, die unabhängig von jeder weiteren Verdünnung ein Charakteristikum für den betreffenden Elektrolyten bildet. Ausgedehnte Untersuchungen über diese Verhältnisse sind, namentlich an organischen Säuren und Basen, von Ostwald und seinen Schülern ausgeführt worden und haben einen innigen Zusammenhang zwischen der Größe der Dissoziationskonstanten und der chemischen Konstitution erkennen lassen.

Dissoziationskonstante.

Wilhelm Ostwald, geboren 1853 in Riga, wurde daselbst 1882 Professor und 1887 nach Leipzig berufen. Er hat sich namentlich durch seine zahlreichen Lehr- und Handbücher und die vielfachen Anregungen, die er zu geben wußte, sehr große Verdienste um die Entwicklung der physikalischen Chemie erworben. 1906 legte er sein Lehramt nieder, um sich auf anderen Gebieten eingehender betätigen zu können.

Ostwald.

Von besonderem Interesse dürfte noch die Angabe sein, daß es möglich gewesen ist, lediglich aus Leitfähigkeitsversuchen den Dissoziationsgrad des reinen Wassers zu ermitteln und damit die Menge H^+ und $\overline{OH}$, der beiden Ionen des Wassers, welche in einer bestimmten Menge Wasser enthalten sind. Es wurde gefunden, daß bei 18^0 je ein Grammäquivalent H^+ und $\overline{OH}$ d. h. 1 g H^+ und 17 g $\overline{OH}$ in etwa 13 Millionen Liter Wasser vorhanden sind. Zu derselben Zahl kam man außer auf dem Wege der Leitfähigkeit auf mehreren voneinander unabhängigen Wegen, und diese gute Übereinstimmung bildet einen der glänzendsten Beweise für die Zweckmäßigkeit der neuen Anschauungen.

Dissoziationsgrad des Wassers.

Für andere Lösungsmittel wie Wasser liegt ebenfalls bereits eine große Anzahl von Messungen vor; sie zeigen, daß die Fähigkeit eines Lösungsmittels, gelöste Stoffe in Ionen zu spalten, mit seinen übrigen Zustandseigenschaften, insbesondere mit seiner Dielektrizitätskonstanten, in Beziehung steht. Die einfachen Gesetzmäßigkeiten wie bei wäßrigen Lösungen sind hier aber vielfach nicht mehr zu erkennen, und es herrscht eine große Mannigfaltigkeit, je nach der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels. Es kommen häufig Assoziationen der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander vor, und die Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel sind ebenso wie

Nicht wässrige Lösungen.

wie ihre Ionenspaltung komplizierterer Natur. Die Größe der Leitfähigkeit ist in weiten Grenzen schwankend, in einzelnen Fällen größer als bei den entsprechenden Lösungen in Wasser.

Daß geschmolzene Salze den Strom zum Teil gut leiten, wird vielleicht nicht wundernehmen, eher dürfte die Mitteilung überraschend wirken, daß auch manche feste Stoffe wie Glas merkliche elektrolytische Leitfähigkeit bei nicht zu niedriger Temperatur zeigen.

Bei Gasen liegen die Leitfähigkeitsverhältnisse recht kompliziert; die Leitung wird bei ihnen durch freie Ionen und Elektronen besorgt, und ihre Anzahl ist abhängig von ultravioletter oder radioaktiver Strahlung, hoher Temperatur u. dgl., denn dadurch wird eine Ionisierung herbeigeführt. Letztere kann ungemein gesteigert werden, wenn an die Elektroden hohe Spannung gelegt wird; die vorhandenen elektrisch geladenen Teilchen erfahren dann eine derartige Beschleunigung, daß sie imstande sind, bei ihrem Anprall neutrale Molekeln in neue Ionen und Elektronen aufzuspalten.

Während die Phänomene der Leitung eingehender Bearbeitung unterworfen wurden, blieben die Vorgänge, welche sich an den Elektroden der galvanischen Elemente abspielen, nicht unbeachtet. Schon Helmholtz zeigte, wie man die Spannungen gewisser Ketten aus anderen physikalischen Daten berechnen kann. Von Nernst wurde dann 1889 die osmotische Theorie des galvanischen Elementes gegeben, die sich als ungemein fruchtbar erwiesen hat. Walter Nernst war damals erst 25 Jahre alt, er war 1864 in Westpreußen geboren, wurde 1891 a. o. Professor und 1894 ordentlicher Professor in Göttingen und wirkt seit 1905 an der Berliner Universität. Er hat auf verschiedenen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie ausgezeichnete Leistungen aufzuweisen. Weithin bekannt ist die als Nernstlicht bezeichnete elektrische Lampe.

Nernst und seine osmotische Theorie der Stromerzeugung.

Zunächst wollen wir uns mit dem von Nernst gebildeten Begriff der „elektrolytischen Lösungstension" befassen. Unter „Dampftension" eines Stoffes verstehen wir sein Bestreben, in den Dampfzustand überzugehen, unter der gewöhnlichen „Lösungstension" sein Bestreben, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir sind imstande, diese Tensionen oder Drucke zu messen. Die Lösungstension des Zuckers z. B. können wir erhalten, wenn wir uns ein Gefäß durch einen halbdurchlässigen verschiebbaren Stempel in zwei Teile geschieden denken; in dem unteren befinde sich gesättigte Zuckerlösung mit festem Zucker als Bodenkörper, in dem oberen reines Wasser. Nur bei einer bestimmten Belastung wird der Stempel in Ruhe sein; ist sie zu groß, so wird er sich nach unten bewegen, reines Wasser wird durch den Stempel von unten nach oben hindurchtreten, und aus der daduch übersättigten Zuckerlösung wird Zucker ausfallen. Ist sie im Gegenteil zu klein, so wird bei der Bewegung des Stempels nach oben reines Wasser von oben nach unten durch den Stempel treten, und fester Zucker wird in der nun untersättigten Lösung sich auflösen. Die Gleichgewichtsbelastung gibt direkt die Lösungstension, unter der wir, wie aus dem Beispiel erhellt, den osmotischen Druck verstehen, den die im Gleichgewicht

mit dem festen Stoff befindliche Lösung, die gesättigte Lösung, ausübt. Ihre Größe ist abhängig von der Temperatur.

Die gleiche Vorstellung kann man auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind fähig, positive elementare Ionen zu liefern, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff negative. Die Größe der „elektrolytischen Lösungstension" können wir nun auf die gleiche Weise ermitteln wie die des gewöhnlichen Lösungsdruckes. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird wiederum dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung oder umgekehrt wandern können; diese Belastung stellt den Wert der elektrolytischen Lösungstension vor, die den gleich großen osmotischen Druck der an diesen Ionen gesättigten Lösung bedeutet. In Wirklichkeit ist der Versuch in der angegebenen Weise allerdings nicht ausführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; uns kommt es hier aber lediglich auf die Erläuterung des Begriffes an.

Mit Hilfe dieses Begriffes kann man sich nun das Zustandekommen einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle eines festen, Ionen liefernden Stoffes und einer Flüssigkeit überaus anschaulich machen. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden infolge der elektrolytischen Lösungstension einige Metallionen entstehen und die Lösung positiv elektrisch laden; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. An der Berührungsstelle von Metall und Lösung hat sich also eine sogenannte elektrische Doppelschicht ausgebildet, oder mit anderen Worten, es besteht hier eine elektrische Spannung. Die elektrolytische Lösungstension ist bestrebt, immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide entgegenwirkenden Kräfte einander gleich sind. Da an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften (an einem einzelnen einwertigen Ion $15{,}65 \cdot 10^{-20}$ Coulomb), so tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist.

In reinem Wasser wird die Stärke der Doppelschicht oder die Größe der elektrischen Spannung nur von der Größe der elektrolytischen Lösungstension abhängen. Enthält das Wasser schon von vornherein ein zugehöriges Metallsalz gelöst, also zugehörige Metallionen, so widersetzt sich ihr osmotischer Druck dem Eintreten neuer gleichartiger Ionen, und es kann der Fall eintreten, daß der osmotische Druck gerade der elektrolytischen Tension das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, und keine elektrische Spannung wird auftreten. Die negativen Ionen spielen keine in Betracht kommende Rolle. Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem

die elektrolytische Tension größer oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Falle werden wie bei reinem Wasser Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, nur wird, da der osmotische Druck der schon vorhandenen Ionen der elektrolytischen Tension entgegenwirkt, ihre Anzahl und demgemäß auch die elektrische Spannung geringer sein. Im anderen Falle werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleich viel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus, deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zur elektrolytischen Tension addiert. Schließlich tritt Gleichgewicht ein.

Die Metalle mit hoher elektrolytischer Lösungstension, die sogenannten unedlen Metalle, werden sich in der Lösung ihrer Salze leicht negativ elektrisch laden, während die edlen Metalle eine positive Ladung annehmen werden. Bei Stoffen, die negative Ionen liefern, liegen die Verhältnisse mutatis mutandis völlig analog.

Die elektrolytische Lösungstension ist wie die Dampftension konstant, solange Temperatur und Konzentration des die Ionen liefernden Elektrodenmaterials sowie das Lösungsmittel ungeändert bleiben. Nernst begnügte sich nicht mit dieser qualitativen Veranschaulichung des Zustandekommens einer elektrischen Spannung, er gab auch an, wie ihr Wert numerisch von der elektrolytischen Lösungstension und dem osmotischen Druck der zugehörigen Metallionen abhängt. Bei Konstanthalten des Tensionswertes klärt uns die Nernstsche Beziehung über die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von dem osmotischen Druck der Metallionen bzw. von der Konzentration auf; denn osmotischer Druck und Konzentration sind in verdünnten Lösungen wenigstens, um die es sich hier in erster Linie handelt, einander proportional. Die Experimente haben die Theorie weitgehend bestätigt, und wir sind jetzt also darüber unterrichtet, wie die Spannung eines galvanischen Elementes, die im wesentlichen die Summe zweier Elektrodenspannungen ist, von der Konzentration der die Elektroden bespülenden Lösung abhängt.

Auch die Frage, unter welchen Umständen an der Berührungsstelle zweier Lösungen, die ja in galvanischen Elementen häufig vorkommt, elektrische Spannungen auftreten, hat Nernst beantwortet. Denken wir uns z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure gegen eine verdünntere oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und Chlorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionslinie bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser bzw. die verdünnte Lösung positiv elektrisch werden, während die hintere Lösung negative Ladung zeigt. Infolge der elektrostatischen Anziehung werden jedoch die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich

ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Diese elektrische Doppelschicht und damit eine elektrische Spannung wird so lange bestehen bleiben, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen stellt sich demnach als die Ursache für das Auftreten einer elektrischen Spannung an der Berührungsstelle zweier Lösungen dar, die das Bestreben haben, sich durch Diffusion zu vermischen. Bei gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der in Betracht kommenden Ionen ist die Spannung gleich Null. Erwähnt sei, daß in verschiedenen Fällen sogar die quantitative Berechnung der auftretenden Spannung aus der Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten und der osmotischen Drucke möglich gewesen ist, sie erreichte selten einige Hundertstel Volt.

Die EK eines galvanischen Elementes stellt sich, wenn wir von den kleinen Spannungen an den Berührungsstellen der Metalle und der Flüssigkeiten untereinander absehen, als die Summe zweier Werte dar, weil wir stets zwei Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit haben. Es fragt sich nun, ob Einzelspannung. wir nicht auch den Wert einer Einzelspannung erfahren können. Wenn wir den Wert der oben besprochenen elektrolytischen Lösungstensionen für die einzelnen Metalle kennen würden, so könnten wir es; wir kennen sie aber nicht, wir können sie nur umgekehrt aus jenen berechnen. Ein Weg ergibt sich aber aus der Möglichkeit, ein solches Element herzustellen, bei dem die Spannung an der einen Elektrode gleich Null ist, dann ist offenbar die gesamte am Element gemessene Spannung gleich der an der anderen Elektrode. In der Tat ist nun die Auffindung einer solchen Elektrode geglückt — wenigstens liegt eine große Wahrscheinlichkeit für eine solche Annahme vor —, und wir sind somit zur Kenntnis der Einzelspannung, die z. B. ein Metall gegenüber einer Lösung zeigt, gelangt.

Die Spannung ändert sich, wie wir bei Besprechung der Nernstschen osmotischen Theorie gesehen haben, mit Änderung der Konzentration der zugehörigen Ionen. Wählen wir für alle vorkommenden Metalle Lösungen von gleicher Ionenkonzentration, so ist die gegen das zugehörige Metall gemessene Spannung lediglich abhängig von der Natur des Metalls, und man bezeichnet diese Reihe als die Spannungsreihe der Metalle. Ob sie die ‚wahre' darstellt, ist nicht sicher, denn die verschiedenen Metallionen sind wahrscheinlich zum größten Teil hydratisiert d. h. in wäßriger Lösung mit Wassermolekeln zu Komplexionen zusammengetreten, z. B. das Ion M^+ mit xH_2O zu $M(H_2O)_x^+$, wo x eine unbestimmte ganze Zahl bedeutet. Die Spannung ist aber lediglich abhängig von der Konzentration der Ionen M^+, die wir nicht kennen, wir wissen höchstens, daß die uns bekannte Gesamtkonzentration $M^+ + M(H_2O)_x^+$ der Konzentration von M^+ im allgemeinen proportional sein wird.

Fast hundertjähriger eifriger Forschung hat es bedurft, um die Voltasche Spannungsreihe durch diese präzisere zu ersetzen. Auch an ihren Enden stehen die unedelsten und edelsten Metalle. Vergleichen wir die Spannungen, wenn die Metalle in solche Lösungen tauchen, die ein Grammion im Liter enthalten, so zeigen die Alkalimetalle Spannungen von ca. 3 Volt unter negativer Ladung

des Elektrodenmetalls. Die elektrolytische Lösungstension treibt mit großer Stärke die Ionen, die hier positive Ladung haben, in die Lösung. Je edler das Metall ist, desto geringer ist die Tension und desto geringer wird die negative Ladung der Elektrode, die Spannung nähert sich der Null, bis schließlich der osmotische Druck überwiegt und bei den sehr edlen Metallen die Spannung wieder erhebliche Werte annimmt, nun aber mit positiver Elektrodenladung.

Aber nicht nur für Elemente, auch für andere Oxydations- und Reduktionsmittel ist es möglich unter Benutzung unangreifbarer Elektroden Einzelspannungen anzugeben, die ein Maß für die Stärke ihrer oxydierenden bzw. reduzierenden Kraft sind. Damit ist der schon von Ritter geahnte innige Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe quantitativ erfaßt worden.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Bezüglich dieses Punktes seien noch einige Worte gesagt, die uns zugleich einen Einblick in die Theorie des galvanischen Elementes gewähren werden Nach den Gesetzen der Thermodynamik muß, wenn irgend eine beliebige Zustandsänderung sich „umkehrbar" vollzieht, die dabei zu gewinnende Arbeit stets bei konstanten äußeren Bedingungen den gleichen Betrag haben, unabhängig von dem Wege, auf dem sich die Änderung vollzieht. So können wir z. B. eine chemische Reaktion sich umkehrbar in einem galvanischen Element abspielen lassen; dann ist die elektrische Energie gleich der Arbeit, die man bei der umkehrbaren Leitung auf einem anderen Wege erhält. Diese Arbeit ist aber mitunter aus den chemischen Gleichgewichtskonstanten berechenbar. Da nun die elektrische Energie sich aus EK und aus bewegter Elektrizitätsmenge zusammensetzt, und letztere nach dem Faradayschen Gesetz proportional der umgesetzten Stoffmenge ist, so läßt sich die EK eines Elementes, in dem sich eine bekannte chemische Reaktion abspielt, auf diesem Wege direkt aus einer chemischen Konstanten, der Gleichgewichtskonstanten, berechnen.

Für den Einzelpotentialsprung läßt sich eine solche Berechnung nicht durchführen, da sich eine chemische Reaktion stets aus (mindestens) zwei Vorgängen, einem Oxydations- und einem Reduktionsvorgang zusammensetzt, von denen der eine sich an der einen, der andere an der anderen Elektrode abspielt. In einem jeden Element müssen diese beiden Vorgänge räumlich getrennt eintreten; es ist dies eine notwendige Vorbedingung für die Entstehung eines elektrischen Stromes. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Im Daniellelement Zink / Zinksulfatlösung / Kupfersulfatlösung / Kupfer löst sich bei seiner Betätigung Zink auf und Kupfer schlägt sich nieder. Es findet hier dieselbe chemische Reaktion statt wie beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung (bzw. eine Lösung der beiden gemischten Sulfate). In diesem Falle geht am Zink der sogenannte Oxydationsvorgang, nämlich die Auflösung des Zinks, und der sogenannte Reduktionsvorgang, nämlich die Ausfällung des Kupfers, gleichzeitig vor sich, die Elektrizitäten haben die Möglichkeit sich dort auszugleichen, und damit geht eben die Möglichkeit verloren, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Allgemein gesprochen ist eine chemische Reaktion zweier

Körper aufeinander nur dann elektrisch verwertbar, wenn einmal dabei Elektrizitätsmengen entstehen oder verschwinden, d. h. Ionen ihre Ladung ändern, und sodann die beiden Stoffe räumlich getrennt die Umwandlung erleiden können.

Nachdem wir in den letzten Kapiteln unsere Aufmerksamkeit der Größe der Spannungen an den Elektroden und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren bei (praktischer) Stromlosigkeit zugewandt haben, schreiten wir nunmehr zu einer zusammenhängenden Betrachtung der Vorgänge beim Stromdurchgang sowie zu einer Erörterung der Erscheinungen, die an unangreifbaren Elektroden wie Platin, Kohle usw. stattfinden.

Elektrolyse und Polarisation.

Bei allen Elektrolysen kann man die Beobachtung machen, daß in mehr oder minder starkem Maße eine elektromotorische Gegenkraft auftritt; an jeder Elektrode wird die vor Stromdurchgang vorhandene Spannung, der dort bestehende Potentialsprung, geändert, und diese Änderung bezeichnet man mit dem Namen Polarisation. Besonders deutlich tritt sie an unangreifbaren Elektroden ein. Nehmen wir zwei in Salzsäure tauchende Platinelektroden, zwischen denen im Ruhezustande die Spannung Null herrscht, und leiten einen Strom hindurch, so erleidet die elektromotorische Kraft EK des elektrolysierenden Stromes eine deutliche Schwächung. Unterbrechen wir den Primärstrom und verbinden die beiden Elektroden unter Einschaltung eines Galvanometers, so wird von diesem ein dem Primärstrom entgegengerichteter Strom angezeigt, der schnell schwächer und schwächer wird und „Polarisationsstrom" heißt. Für einen Stromkreis, in dem eine bestimmte EK, und obige Polarisationszelle vorhanden sind, hat das Ohmsche Gesetz die Gestalt $J = \frac{E_1 - E_2}{W}$, wo E_2 die EK der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten.

Die Feststellung dieser Verhältnisse und die Gewinnung einer anschaulichen und experimentell begründeten Vorstellung über das, was an den Elektroden beim Hindurchleiten eines Stromes geschieht, hat viel Mühe gekostet. Gehen wir zunächst wieder von zwei unangreifbaren Elektroden aus, die in eine Lösung von Salzsäure tauchen, so wissen wir bereits, daß, wenn sonst keine Hindernisse vorliegen, die Leitung des Stromes schon durch die geringste angelegte EK erfolgen kann. Kann nun aber die Zersetzung an den Elektroden auch in diesem Falle bei der geringsten EK stattfinden? Wir können diese Frage jetzt mit „ja" beantworten.

Stellen wir einen Versuch in der Weise an, daß wir an die beiden in Salzsäure befindlichen Elektroden eine nach Willkür zu regelnde EK legen, so beobachten wir an dem in den Stromkreis geschalteten Galvanometer schon bei der gerinsten EK einen kleinen Stromstoß, der aber bald aufhört; die Nadel kehrt zur Nullstellung zurück. Bei Verstärkung der angelegten EK wiederholt sich das gleiche Bild, Ausschlag und Rückkehr zur Nullstellung, bis von einer bestimmten EK an die Nadel nicht mehr in die Ruhestellung zurückkehrt, sondern ein dauernder Strom erhalten bleibt. Allerdings ganz so ideal, wie

hier geschildert, vollzieht sich der Versuch nicht infolge sekundärer Störungen, auf die wir noch zu sprechen kommen, und von denen wir vorläufig absehen.

Schalten wir die angelegte EK aus und verbinden die beiden Elektroden direkt, so zeigt das Galvanometer, wie schon erwähnt, einen Strom in entgegengesetzter Richtung, den sogenannten Polarisationsstrom, an. Zur Erklärung wollen wir annehmen, daß vor Beginn der Elektrolyse an den Elektroden Gleichgewicht zwischen Salzsäure und ihren Komponenten Wasserstoff und Chlor herrscht. Letztere beiden bilden ja Salzsäure bei Gegenwart von Platin freiwillig, aber gewisse, wenn auch minimale Spuren von ihnen bleiben in freiem Zustande vorhanden, denn bei allen chemischen Gleichgewichtszuständen darf die Konzentration keines reagierenden Bestandteiles gleich Null werden, denn sonst müßten unendlich große Arbeitsmengen ins Spiel kommen, die wir bei allen Untersuchungen als ausgeschlossen betrachten. Wird nun eine EK angelegt, so findet an der Anode Ausscheidung von Chlor, an der Kathode von Wasserstoff statt, doch kann die Konzentration dieser beiden Stoffe nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie höchstens so groß werden, daß die maximale Arbeit, die bei ihrer Vereinigung zu Salzsäure von der benutzten Konzentration erhalten werden kann, gleich der aufgewendeten elektrischen Energie ist. Der Galvanometerausschlag muß also bald auf Null zurückgehen. Man sieht, die Konzentration der ausgeschiedenen Stoffe spielt eine Hauptrolle, denn die anzuwendenden, bzw. die zu gewinnenden Arbeiten sind von dieser Konzentration abhängig. Eine ähnliche Rolle spielen nach den früheren Darlegungen die Konzentrationen der H^+ und Cl^-, doch wollen wir diese so groß wählen, daß sie während der Versuche an den Elektroden praktisch keine Änderung erleiden. Mit steigender EK können Wasserstoff und Chlor zu immer höheren Konzentrationen angehäuft werden; haben sie das durch die äußeren Umstände bedingte Konzentrationsmaximum erreicht, das heißt, entweichen sie etwa in dem Maße in die Atmosphäre, in dem sie entstehen, so wird bei einer weiteren Steigerung der EK der Strom nicht mehr auf Null zurückgehen, sondern dauernd einen endlichen Wert annehmen. Man hat diesen Wert der EK als Zersetzungswert bezeichnet.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Größe eines jeden einzelnen Elektrodenpotentialsprunges unabhängig ist von der Größe des anderen, was bei flüchtiger Überlegung überraschend wirkt. Jeder Potentialsprung ist nur abhängig von der Konzentration des ausgeschiedenen, an der Elektrode befindlichen Stoffes und der Konzentration der zugehörigen Ionen.

Um das allmähliche Ansteigen des Potentialsprunges auch an einer Elektrode zu verstehen, auf der Metall niedergeschlagen wird, muß man berücksichtigen, daß die Konzentration des ausgeschiedenen Metalles infolge Bildung fester Lösung oder dgl. ebenfalls allmählich steigen kann und erst bei gewisser angelegter EK die Konzentration des massiven Metalls erreicht. Ist dieser Punkt da, kann also der Strom dauernd unsere Anordnung passieren, so ergibt sich der Potentialsprung an der Elektrode, auf der Metall niedergeschlagen ist, genau so groß wie der, den eine massive Metallstange, in eine solche Lösung

getaucht, freiwillig zeigt. Die elektrolytische Lösungstension hat den Maximalwert erreicht, der dem massiven Metall dauernd zukommt.

Die Erkenntnis dieser Vorgänge ist dadurch wesentlich erschwert worden, daß die Versuche nur ausnahmsweise, wie schon angedeutet, in der geschilderten Einfachheit verlaufen. Einmal erfolgt der Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand und umgekehrt nicht immer umkehrbar, und sodann bleiben auch die Konzentrationen der ausgeschiedenen Bestandteile an der Elektrode nicht erhalten, sondern ändern sich dauernd infolge von Diffusion oder auch einer chemischen Reaktion. Daher kommt es, daß auch schon unterhalb des Zersetzungswertes eine leichte andauernde Elektrolyse zu beobachten ist. Wir können sie verstärken, wenn wir dafür sorgen, daß sich die an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte überhaupt nicht anhäufen, sondern in dem Maße, in dem sie entstehen, fortgeschafft werden; an eine Elektrode, an der Wasserstoff ausgeschieden wird, brauchen wir z. B. nur ein Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat zu tun; neben diesem kann Wasserstoff nur in außerordentlich kleiner Konzentration bestehen; wird sie höher, so wird er durch Oxydation wieder beseitigt, es tritt eine Depolarisation ein. Das Oxydationsmittel erzeugt also gewissermaßen immer von neuem ein Vakuum für Wasserstoff.

Wie steht es nun, wenn wir zwei oder mehrere Arten von Kationen haben, etwa ein Gemisch von Kupfer- und Kadmiumsulfat? An der Leitung des Stromes beteiligen sie sich nach Maßgabe der Anzahl der einzelnen zwischen den Elektroden befindlichen Ionen und ihren Wanderungsgeschwindigkeiten, an der Elektrode geht die Ausscheidung aber derart vor sich, daß die Potentialsprünge Kupfermetall/Kupferionen und Kadmiummetall/Kadmiumionen einander gleich bleiben. Dies hat zur Folge, daß aus einer solchen Lösung praktisch nur Kupfer ausgeschieden wird. Denn der Zersetzungswert der Kupferlösung, das ist der Potentialsprung massives Kupfer/Kupferionen, ist, solange die Konzentration der Kupferionen nicht gar zu klein im Verhältnis zu der der Kadmiumionen ist, erheblich kleiner als der Zersetzungswert der Kadmiumlösung, das ist der Potentialsprung massives Cadmium/Kadmiumionen; infolgedessen kommt es gar nicht zur Bildung massiven Cadmiums, sondern nur zur Bildung eines Cadmiums von geringerer Konzentration, das analytisch nicht nachweisbar ist. Wenn wir nun eine EK anwenden, die wohl zur Ausscheidung vom massivem Kupfer auch aus verdünnter Lösung genügt, nicht aber zu der des massiven Cadmiums, so wird die Elektrolyse, falls nicht Nebenreaktionen auftreten, nach Ausscheiden des Kupfers überhaupt zum Stillstand kommen; das Cadmium wird erst bei Anlegung einer stärkeren EK zur Ausscheidung gelangen, die über seinem Zersetzungswert liegt. Dieses Prinzip der abgestuften EK findet in der Tat heutzutage in der Elektroanalyse ausgedehnte Anwendung. Auch für die Darstellung neuer Verbindungen ist es von Bedeutung; in letzterem Falle spielen auch katalytische Einflüsse eine große Rolle.

Früher nahm man an, daß alle Kationen, die an die Elektrode kamen, auch ausgeschieden wurden, also in unserem Beispiel stets Kupfer und Cadmium,

und daß das Cadmium dann sekundär auf die Kupferionen unter Bildung von metallischem Kupfer und Cadmiumionen reagierte. Dieser sekundären Reaktionen bedarf es aber nicht, wir kommen mit der vorhin dargelegten Auffassung primärer Reaktionen aus.

In analoger Weise wie bei den Kationen regelt sich auch die Ausscheidung, falls verschiedenartige Anionen vorhanden sind; wir können auch hier von verschiedenen Zersetzungswerten sprechen. Ein erhebliches Interesse bot z. B. die Feststellung, daß bei der Behandlung von Kalilauge zwischen zwei Platinelektroden mit wachsender EK, während gleichzeitig Acetylen durch die Anodenflüssigkeit geleitet wurde, zwei Zersetzungswerte vorhanden waren. Hielt man die angelegte EK zwischen dem ersten und zweiten Wert, so war der ausgeschiedene Sauerstoff nur imstande, das Acetylen zu Ameisensäure zu oxydieren, und zwar entstand sie quantitativ. Steigerte man die Kraft über den zweiten Wert hinaus, so wurde die Konzentration des Sauerstoffs so stark erhöht, daß jetzt auch die Oxydation des Acetylens zu Kohlensäure und anderen Produkten erfolgte.

Diese Darstellungsweise der Ameisensäure ist insofern von Interesse, als sie uns einen Weg zeigt, um einen Stoff quantitativ ohne die meist lästigen Nebenprodukte zu erhalten. Leider ist eine technische Anwendung wenig aussichtsvoll, da infolge der beschränkten EK nur geringe Stromdichten zur Verfügung stehen.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich auf unangreifbare Anoden beschränkt, wir wollen nun die Vorgänge beleuchten, die an einer löslichen Metallanode auftreten. Elektrolysieren wir eine Cadmiumchloridlösung mit einer Kadmiumanode, so bemerken wir keine Chlorentwicklung mehr, sondern eine Auflösung von Cadmium. Wie haben wir uns das nun vorzustellen? Wird vielleicht dort Chlor ausgeschieden und reagiert dies so schnell chemisch auf die Elektrode, daß wir es gar nicht nachweisen können? Oder sollen wir dem Cadmium die Fähigkeit zuerteilen, positiv elektrisch geladen in Lösung zu gehen, und nur den letzteren Vorgang annehmen, wie wir es bisher getan haben? Über die Zweckmäßigkeit der einen oder anderen Betrachtungsweise hat man sich gestritten und streitet sich noch. Es erscheint zur Erzielung einer einfachen und übersichtlichen Darstellung zurzeit angemessen, beide Vorgänge als möglich anzunehmen, und sie sich so abspielend zu denken, daß wiederum beide in Betracht kommende Potentialsprünge Cadmium/Cadmiumionen und Chlor/Chlorionen einander gleich bleiben. Bei äquivalenten Cadmium- und Chlorionenkonzentrationen und der Gegenwart von metallischem Cadmium an der Anode darf die Konzentration des Chlors, damit dieser Bedingung genügt wird, nur außerordentlich klein sein. Bei der Elektrolyse kann nun, wenn wir von der Änderung der Ionenkonzentration, die wir als konstant annehmen wollen, absehen, nur Cadmium aufgelöst oder Chlor ausgeschieden werden (von der Mitwirkung der Ionen des Wassers sei abgesehen); geschieht das erstere, so bleibt der Potentialsprung konstant, da ja die Konzentration des massiven Cadmiums unveränderlich ist; geschieht das letztere, so wird er sich sofort

erhöhen, da die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors, falls dies nicht in demselben Maße fortgeschafft wird, anwachsen muß. Da nun die Natur stets den Weg mit dem geringsten Arbeitsaufwand bevorzugt, so werden wir in diesem Falle am einfachsten annehmen, daß praktisch nur Cadmium unter Aufnahme positiver Ladung als Ion in Lösung geht.

Würden wir nicht massives Cadmium, sondern etwa ein Cadmiumamalgam anwenden, so würde sich die Konzentration des Amalgams an der Elektrode und damit der Potentialsprung Cadmium/Cadmiumionen ändern, und es müßte sich demgemäß auch die Konzentration des ausgeschiedenen Chlors erhöhen, in diesem Falle also würden beide Vorgänge, die Ionenbildung und Ionenentladung, nebeneinander stattfinden.

Wenn wir von der entwickelten Vorstellung Gebrauch machen und den elementaren Stoffen die Fähigkeit erteilen, als Ionen in Lösung zu gehen, so können wir die Frage aufwerfen: Kann das eine Element nur positive und das andere Element nur negative Ionen bilden?

Nehmen wir ein Element von ausgesprochenem Metallcharakter, wie Cadmium, so bildet dies unter dem Einfluß des elektrischen Stromes als Anode positive Ionen, als Kathode hingegen, in eine Lösung getaucht, reagiert es nicht, sondern verhält sich wie eine indifferente Elektrode, an der Wasserstoff oder ein anderes positives Ion entladen wird. Analog bildet Sauerstoff nur negative Ionen.

Findet nun zwischen den ausgesprochenen Bildnern positiver und denen negativer Ionen eine scharfe Scheidung oder ein allmählicher Übergang in der Weise statt, daß ein Element sowohl als positives, wie als negatives Ion in Lösung gehen kann? Ein solches Element würde dann als ein Zwitterelement zu bezeichnen sein.

In der Tat gibt es derartige Elemente. Das prägnanteste Beispiel bildet das Tellur. Stellen wir uns eine völlig symmetrische Anordnung in der Weise her, daß wir zwei Tellurelektroden in Kalilauge von beliebiger Konzentration tauchen, und leiten wir einen Strom hindurch, so bemerken wir an keiner der Elektroden eine Gasentwicklung. Beide Elektroden gehen in Lösung, die Anode unter Bildung einer farblosen Lösung von tellurigsaurem Kalium, die Kathode unter Bildung einer roten Lösung von Tellurkalium, die bei Gegenwart von Luft graues metallisches Tellur ausscheidet.

Andere Elemente, wie Antimon, Arsen, Selen, Jod, zeigen unter bestimmten Umständen ebenfalls die Fähigkeit, anodisch und kathodisch in Lösung zu gehen.

Wir wollen nun wieder zu einer ausgesprochenen Metallelektrode, wie Silber, die in eine Silbernitratlösung taucht, zurückkehren. Die Höhe des Potentialsprunges an der Elektrode ist nach unseren bisherigen Erörterungen nur von der Konzentration der Metallionen und der Konzentration des Metalles selbst abhängig. Wählen wir erstere so groß, daß eine Änderung praktisch zu vernachlässigen ist, so muß, da letztere bei Verwendung massiver Metalle

konstant ist, der Potentialsprung konstant bleiben, auch während wir Strom durch die Elektrode zur Lösung oder umgekehrt schicken. Eine Kombination Metall/Metallsalzlösung/Metall soll also demnach, solange die gemachten Voraussetzungen bestehen, keine Polarisation aufweisen, sie soll sich stets so verhalten wie ein Metalldraht von gleichem Widerstand. Die Versuche ergaben aber fast stets das Vorhandensein von Polarisation. Dieser Befund war sehr auffällig und legte die weitere Frage nahe, ob die Polarisation an der Anode oder an der Kathode ihren Sitz hat. Es zeigte sich, daß in allen Fällen, in denen überhaupt Polarisation beobachtet wurde, sie sowohl an der Anode wie an der Kathode, wenn auch in verschiedener Stärke, auftrat. Bei Temperaturerhöhungen gingen die Polarisationen stets, und zwar meist sehr stark zurück.

Wie können wir uns diese Polarisationen erklären? Nach den gemachten Annahmen sollte bei den von uns untersuchten Zellen keine Konzentrationsänderung, sondern lediglich der Übergang Metall/Metallion und demnach nur ein Ladungswechsel in Betracht kommen. Man könnte ja nun meinen, daß dem Ladungsaustausch selbst sich wechselnde Hindernisse, je nach Art der Elektrode und des Elektrolyten, entgegenstellen, und er nach den Umständen mehr oder weniger schnell erfolgen kann. Es erscheint aber nicht zweckmäßig, ein derartiges neues hypothetisches Moment, über das wir gar nichts aussagen können, einzuführen, zumal wir damit eigentlich die ganze chemische Theorie der Polarisation fallen lassen, bevor wir uns nicht überzeugt haben, daß auf keinem anderen Wege eine Erklärung möglich ist. Einen Fingerzeig für eine solche gab aber die Beobachtung, daß Spuren von schwefelsaurem Strychnin, Brucin oder Gelatine, die den Verlauf gewisser chemischer Reaktionen verzögern, hier vielfach polarisationserhöhend wirkten, und zwar sowohl anodisch wie kathodisch.

Kann es sich nun nicht auch bei unseren Zellen um einen chemischen Vorgang handeln? Wir wollen zunächst die Anode betrachten. Nehmen wir an, daß das Metall nicht die Fähigkeit hat, primär in den Ionenzustand unter Ladungsaufnahme überzugehen, sondern die Entladung des negativen Radikals stattfindet und eine chemische Einwirkung desselben auf das Metall, so haben wir es mit einer chemischen Reaktion zu tun, und es wird unmittelbar verständlich, daß bei Verlangsamung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration der in unelektrischem Zustande ausgeschiedenen Stoffe und damit der Potentialsprung wächst.

Wir brauchen aber auch die Auffassung von der primären Ladungsaufnahme der Metalle nicht zu verlassen, um zu einer chemischen Reaktion an der Anode zu gelangen, wenn wir die schon früher erwähnte Hydratation der Ionen heranziehen. Tun wir dies, dann ist die Konzentration der freien Metallionen trotz genügender Salzkonzentration doch stets gering, und es wird, wenn die neugebildeten Ionen nicht äußerst schnell in die Hydratverbindung eintreten, eine Konzentrationserhöhung derselben und damit eine Erhöhung der Polarisation einsetzen.

Insgesamt lassen sich also auch diese neuen Beobachtungen mit der Theorie der chemischen Polarisation vereinigen, und wir können annehmen, daß an der Anode beide elektrischen Vorgänge, die Entladung negativer und die Bildung positiver Ionen, stattfinden können. Je nach der Geschwindigkeit, mit der einerseits die neugebildeten positiven Ionen Hydrate bilden oder sonst eine chemische oder physikalische Reaktion eingehen, und mit der andererseits das gleichzeitig ausgeschiedene negative Radikal physikalisch oder chemisch reagiert, wird der erste oder zweite elektrische Vorgang überwiegen.

Auch für die an der Kathode auftretenden Polarisationen läßt sich die Hydratation als Erklärung heranziehen. Man kann sich vorstellen, daß bei Stromdurchgang die freien Ionen entladen werden, wobei gleichzeitig infolge der nicht genügenden Aufspaltungsgeschwindigkeit der Ionenhydrate eine Konzentrationsverminderung der freien Ionen und damit eine Polarisation auftritt. Insbesondere das gleichzeitige Auftreten der Polarisation an Kathode und Anode findet durch diese Annahme befriedigende Erklärung, denn es handelt sich um dieselbe Reaktion: Ionenhydrat $\rightleftarrows$ Ion + Wasser, die an der Anode in der einen Richtung, an der Kathode in der anderen sich abspielt, und jede katalytische Beeinflussung muß demnach die Geschwindigkeit der Reaktion in jeder Richtung in gleichem Verhältnis ändern.

Neben dieser Ursache kann für die kathodische Polarisation noch eine andere in Betracht kommen. Man darf es als wahrscheinlich erachten, daß das entladene Metallion zunächst in gelöstem Zustande bleibt, und wir es somit mit einer Metallösung zu tun haben; gewisse Erscheinungen weisen darauf hin, daß wir solche auch in anderen Fällen annehmen müssen. Geht nun diese Ausscheidung von Metall aus einer solchen Lösung nicht schnell genug vor sich, so wird die Lösung übersättigt, die Konzentration des ausgeschiedenen Bestandteiles wächst, und die Polarisation setzt ein.

Alle diese zuletzt besprochenen Versuche sind, wie ausdrücklich bemerkt sei, unter Umständen gemacht, unter denen sich die Metalle nach dem Faradayschen Gesetz bei Gleichstrom auflösen, und sie lassen kaum einen Zweifel, daß die auftretenden Polarisationen durch die zu geringe Geschwindigkeit chemischer Reaktionen bedingt sind. Sie leiten uns über zu einer Gruppe von Erscheinungen, die auf den ersten Blick gar nichts mit ihnen zu tun haben, nämlich zu denen der Passivität.

Passiviät. Der Name Passivität stammt von Schönbein, der damit den Zustand bezeichnete, den Eisen in Salpetersäure oder bei anodischer Polarisation in Sauerstoffsäuren annimmt, im Gegensatz zu seinem gewöhnlichen aktiven Zustand. Der passive Zustand ist dadurch charakterisiert, daß das Eisen die Fähigkeit verloren hat, sich freiwillig unter Wasserstoffentwicklung oder bei der anodischen Behandlung zu lösen, in letzterem Falle tritt Sauerstoffentwicklung ein. In den letzten Jahren hat man gefunden, daß diese Erscheinung, die schon zu Ende des 18. Jahrhunderts beobachtet wurde, keineswegs auf das Eisen beschränkt, sondern sehr verbreitet ist.

Im Anschluß an Faraday ist man bis vor etwa einem Jahrzehnt wohl ziemlich allseitig der Meinung gewesen, daß die passiven Erscheinungen durch eine Oxydhaut bedingt seien, die das Metall bedeckt und vor weiterem Angriff, bzw. weiterer Betätigung schützt. Daß in einer ganzen Anzahl von Fällen dies tatsächlich zutrifft, lehrt der Augenschein. Blei ist z. B. als Anode bei nicht zu geringer Stromdichte in Natriumchromatlösung unlöslich und bedeckt sich mit einer sichtbaren Schicht von Chromat, bzw. Superoxyd, an der sich der Sauerstoff entwickelt. Analoge Erscheinungen treten stets auf, wenn der Elektrolyt lediglich aus einem Salz besteht, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bildet.

Sehr bemerkenswert ist, daß glatte Auflösung des Anodenmetalles erfolgt, wenn man zu dem vorher gekennzeichneten Elektrolyten einen zweiten im Überschuß setzt, dessen Anion mit dem Anodenmetall eine leichtlösliche Verbindung gibt. Setzt man zu obiger Lösung von Natriumchromat Natriumchlorat im Überschuß, so geht das Blei anodisch glatt in Lösung, und es entsteht quantitativ ein schöner Niederschlag, der von der blank bleibenden Elektrode abrollt. Dieses Verhalten hat gelegentlich in der Technik zur Darstellung schwerlöslicher Verbindungen Anwendung gefunden, und es wird dadurch hervorgerufen, daß sich in der gemischten Lösung infolge des Mitwirkens der überschüssigen Chlorationen eine von Chromationen freie Flüssigkeitsschicht unmittelbar an der Elektrode bald nach Beginn der Elektrolyse ausbildet, die das Entstehen des Niederschlages unmittelbar an der Elektrode und damit ein Haften desselben verhindert. Nur bei Beginn der Elektrolyse kann sich in dem kleinen Zeitmoment, der zur Ausbildung jener von Chromationen freien Schicht benötigt wird, direkt an der Anode Bleichromat bilden, doch ist dieser Niederschlag kein Schutz, denn eine dichte, für Ionen undurchlässige Decke entsteht nur dann, wenn sie dauernd geflickt werden kann.

Die Erwartung liegt nun nahe, daß in allen Fällen, in denen die Passivität durch die Bildung eines Niederschlages hervorgerufen wird, sich analoge Erscheinungen hervorrufen lassen. Nickel ist bei der anodischen Behandlung in Kaliumsulfatlösung passiv, setzt man Chlornatrium hinzu, so findet wohl eine Auflösung von Nickel statt, es wird aber kein von der Elektrode abrollender Niederschlag sichtbar.

Diese Beobachtungen legen schon den Gedanken nahe, daß nicht alle Fälle der Passivität dadurch zu erklären sind, daß das ursprünglich aktive Metall durch einen schützenden Überzug passiv wird, sondern daß hier noch andere Ursachen mitspielen. Und da bringen uns nun die vorher mitgeteilten Polarisationsmessungen an Metallen, die in die zugehörigen Metallsalzlösungen tauchen, weitere Klärung. Wir haben gesehen, daß sie am einfachsten durch mangelnde chemische Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere durch mangelnde Bildungs- und Aufspaltungsgeschwindigkeit von Ionenhydraten zu erklären sind; gibt man dies zu, so lassen sich auch die Passivitätsphänomene, die nicht durch einen Niederschlag hervorgerufen werden, in analoger Weise deuten. Bei den passiven Metallen erfolgt die Ionenhydratation so langsam

(eine gewisse Auflösung findet stets statt), daß die Konzentration der freien Ionen und damit der Potentialsprung an der Elektrode in kurzer Zeit so hoch ansteigt, daß Ausscheidung des negativen Radikals, bzw. von Sauerstoff erfolgen kann. Qualitativ bieten diese Erscheinungen gegenüber den früher entwickelten Versuchen nichts Neues und sind nur quantitativ insofern bemerkenswert, als die chemische Polarisation so stark geworden ist, daß die ausgeschiedenen Radikale, bzw. ihre Zersetzungsprodukte sichtbar werden. Wir werden von diesem Standpunkte aus unter Passivitätserscheinungen fortan alle zu verstehen haben, bei denen chemische Polarisation auftritt, und wir sehen, daß die Passivität nicht Ausnahme, sondern Regel ist, und daß sie nicht an sauerstoffhaltige Anionen gebunden ist, wie man annahm, sondern auch bei Chloriden auftritt, ebenso in anderen Lösungsmitteln und vor allem auch an der Kathode. Über ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren sind wir freilich noch wenig unterrichtet.

Für die eigenartige Verschiebung der Wertigkeit, die bei der Auflösung mancher Metalle zutage tritt, wird man dieselben Gründe anführen können. Ein besonders auffälliges Beispiel bildet das Chrom. Bleibt es einige Zeit an der Luft liegen, oder wird es Anode, z. B. in Schwefelsäurelösung, so hat es nahezu ganz die Fähigkeit verloren, zweiwertig in Lösung zu gehen, durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure erhält es sie wieder. In diesem letzteren Zustande verhält es sich wie ein unedles Metall, etwa wie Zink, löst sich freiwillig auf, und man kann dabei Arbeit gewinnen, während es im passiven Zustande hauptsächlich sechswertige Ionen liefert und sich elektromotorisch wie ein edles Metall verhält. Wir können also auf diese Weise unedle in edle Metalle verwandeln, indem sich die Hydratationsgeschwindigkeiten der beiden verschiedenwertigen Ionen verschieben. Würden beide zu gering, so müßte sich Sauerstoff entwickeln.

Entstehen an den Elektroden jedoch feste oder gasförmige Schichten, die für die Ionen unpassierbar sind, wie bei den sogenannten Ventilzellen, so treten neue Verhältnisse auf. Dann findet eine Entladung nicht mehr unmittelbar an der Elektrode statt, sondern, falls die zur Verfügung stehende Spannung genügt, an dieser Schicht, und das negative Elektron wandert allein durch diese Schicht. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn wir die eine Elektrode innerhalb, die andere oberhalb der Flüssigkeit anordnen: an der Flüssigkeitsoberfläche bemerken wir bei genügendem Potentialgefälle eine Ausscheidung des positiven, bzw. negativen Bestandteils. In diesen Fällen spielt die chemische Polarisation nur eine verschwindende Rolle. Natürlich können auch Übergänge auftreten. —

Schluß. Aus der vorstehenden Schilderung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, haben wir entnehmen können, wie vielseitig die Probleme sind, an deren Lösung die wissenschaftliche Elektrochemie gearbeitet hat und noch arbeitet. Sie hat sich bisher im wesentlichen auf wäßrige Lösungen, die ja die größte Wichtigkeit haben, beschränkt, doch wendet sich in letzter Zeit auch den Vorgängen in anderen Lösungsmitteln, in Schmelzen und im Gasraum ebenfalls lebhaftes

Interesse zu. Im weiteren Sinne können wir die ganze Chemie als Elektrochemie bezeichnen. Das Studium der radioaktiven Erscheinungen hat ergeben, daß die freiwillige Aufspaltung eines chemischen Atoms unter Aussendung von Elektronen und Atomionen erfolgt, und die Annahme gestützt, daß beim Aufbau des Atoms positiv und negativ geladene Teilchen beteiligt sind. Die Einwirkung zweier neutraler Elementaratome aufeinander erfolgt nach der Elektronentheorie in der Art, daß das eine Atom ein oder mehrere Elektronen des anderen Atoms bindet, wodurch es selbst ein negatives Ion wird, während das andere in ein positives übergeht. Inwieweit bei diesen Vorgängen polare oder einheitlich wirkende Kräfte, analog der Gravitationskraft, eine Rolle spielen, und inwieweit diese Verschiedenheit der Kräfte von der Natur der Elementaratome abhängt, sind noch ungelöste Fragen.

Die wissenschaftliche Entwicklung der speziellen Elektrochemie ist der Technik zugute gekommen, eine Erscheinung, die wir auf vielen Wissensgebieten beobachten können; die technische Elektrochemie erfreut sich einer von Tag zu Tag steigenden Bedeutung.

Die elektrothermischen Prozesse, bei denen die elektrische Energie lediglich zur Erzeugung hoher Temperatur benutzt wird, wollen wir nicht als elektrochemische im eigentlichen Sinne betrachten.

Es erübrigt noch, die bisher nicht genannten Namen der hervorragendsten Forscher auf unserem Gebiet in dem letzten Vierteljahrhundert zu erwähnen: Abegg, Bredig, Coehn, Foerster, Haber, Lorenz, Luther, Noyes, Walden.

Literatur.

Zum weiteren eingehenden Studium sei verwiesen auf F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 1905, Leipzig, Ambrosius Barth; M. le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Auflage, 1911, Leipzig, Oscar Leiner; W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, 1896, Leipzig, Veit & Co.; und andere Lehrbücher der Elektrochemie.

SECHSTER ABSCHNITT.

BEZIEHUNGEN DER CHEMIE ZUR PHYSIOLOGIE.

Von

Albrecht Kossel.

Eine vollständige Darstellung der Beziehungen zwischen der Chemie und der Physiologie schließt eine doppelte Aufgabe in sich. Erstens die Schilderung der Einwirkung, welche das Studium physiologischer Objekte auf die Entwicklung der Chemie ausgeübt hat, und zweitens die Erörterung der Frage nach dem Einfluß der chemischen Theorien und der chemischen Methodik auf die physiologischen Wissenschaften.

Die erste Aufgabe ist nicht Gegenstand dieser Darstellung, denn sie wurde schon in der Geschichte der organischen Chemie (Abschn. II, auch IV dieses Bandes) berührt.

Einfluß der Biochemie auf die organische Chemie.

Wenn unter den vielen Stoffen der Erdoberfläche vorzugsweise die Verbindungen des Kohlenstoffs untersucht und in großer Mannigfaltigkeit dargestellt worden sind, so ist dies dem Umstande zu verdanken, daß solche Verbindungen, durch die lebenden Organe erzeugt, bereits fertig gebildet vorlagen und dem forschenden Geiste Probleme darboten und daß ihre chemische Verarbeitung ein besonders großes Interesse für den menschlichen Haushalt hatte.

Die Geschichte zeigt, daß die organische Chemie in ihren ersten Anfängen mit der Biochemie identisch ist. Sie zeigt ferner, wie das Studium physiologischer Erzeugnisse — zu denen wir auch die Gärungsprodukte rechnen müssen — zur Isolierung der einfachsten organischen Substanzen geführt hat, zur Darstellung der organischen Säuren und des Alkohols, des Harnstoffs und der Harnsäure, wie dann durch die Einwirkung von Stoffen mineralischen Ursprungs auf die Erzeugnisse lebender Teile neue Substanzen gewonnen wurden, die bestimmt waren, in der Entwicklung chemischer Theorien eine hervorragende Rolle zu spielen, wie z. B. die Cyanverbindungen.

Mit der Ausbildung dieser Theorien und mit der langsamen Entwicklung der chemischen Synthese löste sich die organische Chemie scheinbar von der Biochemie los, und diese Lockerung der Beziehung wurde noch durch andere Momente unterstützt. Die großen Erfolge der synthetischen Methoden führten den Ausbau des chemischen Systems in sehr glücklicher Weise durch und förderten eine große Zahl neuer chemischer Produkte zutage, deren technische Verwertung eine neue Industrie aufblühen ließ. Hier entwickelte sich ein

Arbeitsgebiet, welches reiche Erfolge versprach und alle Kräfte in Anspruch nahm. Zugleich trat auch die Physiologie in ein Stadium, welches der Entwicklung dieser Beziehung nicht recht günstig war. Es war durch die glänzenden Erfolge von Johannes Müller, du Bois-Reymond, Claude Bernard, Helmholtz, Fick, Pflüger, Heidenhain, Brücke die Aufmerksamkeit auf solche Gebiete gelenkt worden, die der chemischen Betrachtung fern lagen. Aber auch in jener Periode, als das Interesse der meisten Chemiker und Physiologen durch andere Aufgaben gefesselt war, setzte sich — gewissermaßen einer inneren Notwendigkeit folgend — die Einwirkung physiologischer Probbleme auf die Entwicklung der Chemie im stillen stetig weiter fort. Die Aufgaben, die der Strukturchemie durch die Existenz komplizierter Verbindungen biologischen Ursprungs gestellt waren, wurden von einzelnen weitblickenden Chemikern immer von neuem in Angriff genommen und führten dann allmählich eine weitere Entwicklung des chemischen Systems im Gebiete der heterocyklischen Verbindungen, der Kohlehydrate, der Benzolderivate u. a. herbei.

Die Betrachtung eines physiologischen Prozesses — der Umwandlung, welche die Traubensäure durch die Lebenstätigkeit gewisser Organismen erleidet — gab eine sehr wirkungsvolle Anregung für die Entwicklung der Stereochemie. In gleicher Weise ist der Ausbau unserer heutigen Vorstellungen über das Wesen der Lösungen, über den kolloidalen Zustand der Materie, über katalytische Prozesse durch die Beobachtung physiologischer Vorgänge und Objekte angeregt oder gefördert worden. So hat das Zurückgreifen der organischen Chemiker auf physiologische Betrachtungen auch noch in den letzten Jahrzehnten ihren Theorien immer neue Antriebe zur Entwicklung erteilt.

In gleicher Weise werden die Probleme wirken müssen, welche jetzt und in kommenden Jahrzehnten immer wieder aus der Physiologie an die Chemie herantreten. Die Erscheinung der fermentativen Vorgänge, die Erfahrungen, welche auf dem Gebiete der Serologie und der Immunitätslehre gewonnen werden, setzen heute noch unbekannte chemische Funktionen höherer Ordnung voraus. Wir dürfen erwarten, daß das Studium einzelner Vorgänge dieser Art die Entwicklung der chemischen Theorie in ähnlicher Weise fördern wird, wie einst die Beobachtungen Pasteurs eine Rückwirkung auf die theoretische Chemie ausgeübt haben.

Allgemeine Biochemie.

Unsere Aufgabe ist es, den Einfluß zu betrachten, den die Chemie auf die Lehre von den Lebenserscheinungen ausgeübt hat. Die Untersuchung der Lebenserscheinungen mit Hilfe chemischer Methoden oder auf Grund chemischer Anschauung kann einen doppelten Zweck verfolgen: erstens die chemische Struktur derjenigen Teile zu ermitteln, an denen sich die Lebensprozesse vollziehen, und zweitens die chemischen Reaktionen festzustellen, welche in den lebenden Teilen verlaufen.

Die chemische Struktur, welche in einer chemischen Formel ihren Ausdruck findet, gibt auf Grundlage räumlicher Vorstellungen unsere Ansichten wieder über die Beziehung einzelner Atome zueinander, die in größter Anzahl

in einem Molekül vereinigt sind. Sie gibt eine Vorstellung davon, wie sich eine Substanz unter gewissen Bedingungen verhalten wird und in welche anderen Substanzen sie sich umwandeln kann. Die Aufstellung der Strukturformeln für die Bestandteile der lebenden Teile oder für die Substrate der Lebenstätigkeit ist also der erste Schritt in der Erkenntnis ihrer Beteiligung an den biochemischen Vorgängen.

Ebenso wie die morphologische Durchforschung der Organismenwelt gewisse Formerscheinungen aufgedeckt hat, die in allen Teilen des Tier- und Pflanzenreichs vorhanden sind, so hat auch die chemische Untersuchung erwiesen, daß gewisse Kombinationen von Kohlenstoffatomen Gemeingut aller Organismen sind und daß gewisse chemische Vorgänge überall im Lebensprozeß der höchst entwickelten Tiere und Pflanzen, wie bei den niedersten Organismen in gleicher oder ähnlicher Weise wiederkehren. Andere Stoffe — und die sich an sie knüpfenden Reaktionen — sind nicht überall zu finden, aber sie sind größeren Gruppen von Organismen eigen, wie das Chlorophyll der Pflanzen, die Blut- und Gallenfarbstoffe der Tiere; noch andere sind an einzelne Familien oder Spezies gebunden, oder tauchen im Reiche der Organismen nur hie und da auf, wie viele der pflanzlichen oder tierischen Schutz- und Giftstoffe.

In der allgemeinen biologischen Betrachtung müssen diejenigen Funktionen, welche allen Organismen gemeinsam sind, zugrunde gelegt werden, denn sie stellen das Wesentliche der Lebensvorgänge dar. Dieser Gesichtspunkt ist auch für unsere Aufgabe maßgebend und wir werden daher versuchen, vor allem die Beziehungen der Chemie zur „allgemeinen Physiologie" zu würdigen.

A. Beziehungen der Chemie zur Lehre von der Struktur der Organismen.

1. Die chemische Struktur des Protoplasmas.

Chemische und morphologische Betrachtungsweise.

Das System der organischen Chemie ist in der Weise ausgebaut worden, daß man die Atome nach den drei Dimensionen des Raums verteilt denkt. Jedes Molekül besitzt also einen ihm eigenen inneren Bau. Nun fügen sich nicht nur die Atome zu Molekülen, sondern auch die Moleküle zu größeren Verbänden zusammen, und solche Molekularverbände müssen wir in den lebenden Teilen voraussetzen. Die räumliche Anordnung dieser Molekularverbände kann in den lebenden Teilen in gesetzmäßiger charakteristischer Weise vor sich gehen, z. B. wird die Doppelbrechung der Muskelelemente durch eine solche Anordnung bedingt. Eine andere noch größere Verteilung der Materie erblicken wir unter dem Mikroskop.

Es ist hieraus ersichtlich, daß die chemische Betrachtung ohne scharfe Grenze in die morphologische übergeht und daß eine Ähnlichkeit zwischen der chemischen und der morphologischen Betrachtungsweise vorhanden ist — daß wir sowohl in chemischem wie in morphologischem Sinne von einer „Struktur" der organisierten Teile sprechen können. Ebenso wie die morphologische Struktur ist auch die chemische eine Eigentümlichkeit der Species und etwas Be-

harrendes im Wechsel der Lebenserscheinungen. Die morphologische Struktur nehmen wir direkt mit unserm Sinnesorgan wahr, die chemische Struktur stellen wir uns vor mit Hilfe unserer Theorien und auf Grund chemischer Beobachtungen.

Die morphologischen Untersuchungen haben bekanntlich erwiesen, daß die meisten lebenden Gebilde aus kleinen Einheiten zusammengesetzt sind, und daß diesen Gebilden, den „Zellen" der Tiere und Pflanzen, gemeinsame Eigentümlichkeiten zukommen. Ein Teil der Zelle, als „Plasma" oder „Protoplasma" bezeichnet, wird als Sitz der wichtigsten Lebensvorgänge betrachtet, und in dieser Masse befindet sich ein Gebilde, welches eine andersartige Beschaffenheit besitzt und den Namen „Zellkern" führt. Diesen beiden Gebilden, deren Funktion gewissermaßen alle Probleme der Physiologie in nuce enthält, mußte sich die biochemische Forschung in erster Linie zuwenden.

Untersuchungsobjekte.

Methoden der Untersuchung. Man durfte von vornherein nicht erwarten, durch die chemische Analyse des Protoplasmas zur Vorstellung eines chemischen Individuums zu gelangen, denn die mikroskopische Untersuchung erweist, daß das Protoplasma nicht homogen ist. In tierischen und pflanzlichen Zellen erscheint es in vielen Fällen als ein Schaumgemenge zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, oft sind auch neben dem Zellkern andere Formerscheinungen in seiner Masse sichtbar. Von diesen Formbestandteilen ist bisher nur der Zellkern als isoliertes Gebilde der chemischen Untersuchung zugänglich gewesen. Aber auch die Isolierung des Kerns ist nur in wenigen Fällen möglich, und die chemische Analyse hat sich meistens auf die ganze Zelle mit allen ihren ungleichförmigen Bestandteilen erstreckt. Eine Voraussetzung für derartige Untersuchungen ist die Beschaffung genügender Mengen eines in sich gleichartigen Materials, möglichst frei von fremdartigen, dem Protoplasma nicht zugehörigen Einschlüssen, wie sie etwa durch aufgespeicherte Nahrungs- und Reservestoffe oder durch Produkte der Zelltätigkeit gebildet werden. Durch eine Vergleichung der Analysen, die an verschiedenartigem zelligen Material (z. B. schnell wachsenden Geschwülsten, Eiterkörperchen, jugendlichen cambiumreichen Pflanzenteilen, Hefezellen) angestellt wurden, konnte man einzelne nie fehlende Bestandteile ermitteln.

Mikrochemische Analyse.

Die Erfahrungen, die mit den Hilfsmitteln der chemischen Analyse gewonnen sind, können noch durch die mikrochemische Untersuchung bestätigt werden. In ähnlicher Weise wie bei der Analyse von Mineralien können auch zur Aufklärung chemischer Verhältnisse in den lebenden Geweben unter dem Mikroskop Reaktionen ausgeführt werden. Entsprechend der größeren Komplikation der Bestandteile und der Seltenheit kristallographischer Kriterien sind freilich die Resultate nicht so scharf und zuverlässig wie bei den anorganischen Objekten. Derartige mikrochemische Erkennungsmittel beruhen zum Teil auf denselben Reaktionen, die auch makroskopisch ausgeführt werden, z. B. auf der Bildung gefärbter Umwandlungsprodukte, wie sie bei der Einwirkung von Millons Reagens auf Proteinstoffe gebildet werden. In anderen Fällen kann eine charakteristische Färbung, die bei der Einlagerung des Jods in gewisse chemische

Gewebsprodukte eintritt, oder die Reduktion von Silber, Osmium und anderen Metallen zur Aufsuchung dienen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der ursprünglichen Gewebsbestandteile oder die Bildung löslicher Umwandlungsprodukte unter der Einwirkung der Fermente sind vielfach benutzt worden. Eine besondere Bedeutung hat die Anwendung der Farbstoffe erlangt. Die mikroskopische Färbetechnik zeichnet sich dadurch aus, daß sie eine sehr genaue Lokalisation ergibt und Strukturen aufdeckt, die im ungefärbten Objekt nicht zu beobachten sind. Aber ihre Ergebnisse sind nur in einzelnen Fällen bezeichnend für die chemische Natur des gefärbten Stoffs.

Durch dies mikrochemische Verhalten zeichnen sich die Substanzen, welche im Zellkern vorhanden sind, voneinander und von den übrigen Bestandteilen der Zelle scharf ab. Einzelne von ihnen nehmen saure, andere basische Farbstoffe vermöge einer chemischen Bindung auf.

Makrochemische Untersuchung.

Es ist aber — wie schon erwähnt — möglich gewesen, auch durch makrochemische Untersuchung seine Zusammensetzung festzustellen, indem man eine fast ausschließlich aus Kernmasse bestehende Substanz herstellte. Es ist dies bei gewissen Zellen möglich — nämlich den roten Blutkörperchen des Vogelbluts, deren Protoplasma eine Umbildung in eine wasserlösliche Materie erfahren hat. Ihr Kern bleibt bei der Auflösung zurück und kann in hinreichender Menge gesammelt werden. In anderen Fällen, und zwar bei den Eiterkörperchen, hat man die Widerstandsfähigkeit der Kernsubstanz gegen Pepsinsalzsäure benutzt, um diese von anderen leicht verdaulichen Bestandteilen des Protoplasmas zu trennen.

Besonders günstige Objekte für chemische Kernstudien sind gewisse Zellen, bei denen im Laufe ihrer Entwicklung das Protoplasma auf eine geringe Menge reduziert wird, während die Kernsubstanz an Masse überwiegt. Zu diesen gehören die Spermatozoen vieler Tiere. Durch Schütteln mit Wasser läßt sich bei gewissen Fischen der Kernanteil vollends isolieren.

„Bausteine" des Protoplasmas.

Ergebnisse der Untersuchung. Diese Beispiele mögen eine Vorstellung davon geben, in welcher Weise chemische, histologische und physiologische Erfahrungen und Überlegungen ineinandergreifen müssen, um das Material für diese Untersuchungen auszuwählen und vorzubereiten. Durch die Analyse gelangt man zur Kenntnis gewisser organischer Bestandteile, der sogenannten „primären Bestandteile" der Zelle, welche in dem entwicklungsfähigen Protoplasma nie vermißt werden. Bei der Betrachtung dieser Bestandteile gehen wir von Einheiten aus, welche wir als „Bausteine" des Protoplasmas bezeichnen wollen. Diese Bausteine können anorganischer oder organischer Art sein. Die organischen Bausteine enthalten entweder nur ein Kohlenstoffatom oder ein Kohlenstoffskelett, dessen C-Atome direkt zusammenhängen. An diese Kohlenstoffatome oder Kohlenstoffskelette sind Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatome angefügt.

Diese Bausteine können den Charakter von organischen oder anorganischen Säuren, Amidosäuren, Alkoholen, Zuckerarten, Basen usw. tragen. Meist

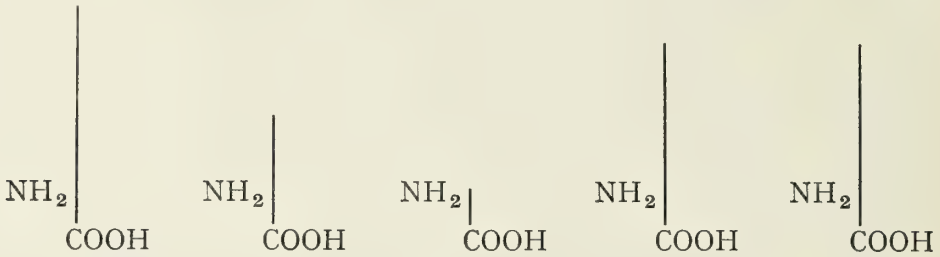
findet man die Bausteine zu größeren Komplexen oder Gruppen zweiter Ordnung zusammengefügt, und diese größeren zusammenhängenden Gruppen von Bausteinen sind bisher gewöhnlich als die Einheiten im Aufbau der lebenden Gewebe betrachtet worden. Aus einer Zusammenfügung einer größeren Zahl gewisser Bausteine entstehen Aggregate, die man als „Eiweißkörper" oder „Proteine" bezeichnet, aus anderen die „Phosphatide", aus noch anderen die „Nukleinsäuren". Die Zerlegung dieser Gruppen zweiter Ordnung in die Bausteine oder die Zusammenfügung aus den Bausteinen erfolgt in der Regel unter Eintritt oder Austritt der Elemente des Wassers, und dies sind Prozesse, für welche in dem lebenstätigen Protoplasma die Bedingungen offenbar stets gegeben sind, denn wir sehen, daß diese Loskuppelung und die Zusammenfügung der Bausteine in der lebenden Zelle mit großer Leichtigkeit vor sich geht. Nun sind in vielen Fällen auch diese Gruppen zweiter Ordnung wieder miteinander zu höheren Einheiten verbunden, z. B. findet man Verbindungen von Proteinen mit Nukleinsäuren oder mit Phosphatiden. Aber die letzteren sind der chemischen Untersuchung bisher wenig zugänglich gewesen, zumal ein großer Teil derselben bei der Einwirkung der gebräuchlichen chemischen Hilfsmittel meist sofort zerfällt.

Diejenigen Bausteine, welche zur Bildung der Proteine zusammentreten, gehören zum größten Teil der Gruppe der Amidosäuren an. Man kann von besonderen „Proteinbausteinen" sprechen, denn diese Bausteine finden sich in den Komplexen anderer großer Aggregate, z. B. der Polysaccharide, Phosphatide nicht oder sehr selten vor. Wir finden unter den Proteinbausteinen Amidosäuren mit einer Amidogruppe und einer Carboxylgruppe wie Glykokoll, Alanin, Valin, die Leucine, ferner solche mit zwei Amidogruppen und einer Carboxylgruppe, wie Ornithin und Lysin, und endlich solche mit einer Amidogruppe und zwei Carboxylgruppen, wie Asparaginsäure und Glutaminsäure — außer ihnen in großer Mannigfaltigkeit Substitutionsprodukte des Alanins, wie Serin, Cystein, Histidin, Tyrosin und Tryptophan. Stets ist eine der Amidogruppen in der α-Stellung vorhanden. In Verbindung mit dem Ornithin findet sich eine Atomgruppe, welche in losgelöstem Zustand als Harnstoff erscheint. Proteine.

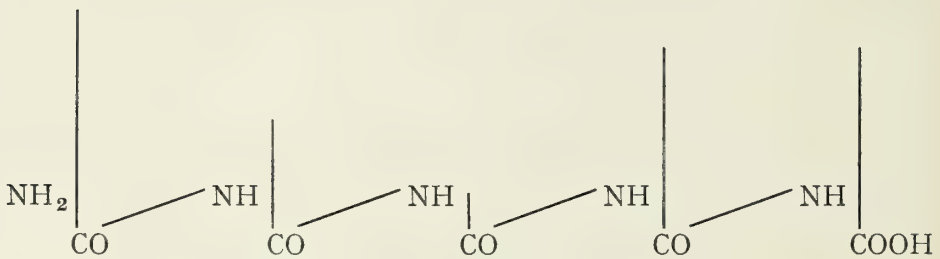
Diese Bausteine treten nun in einer uns noch unbekannten Anzahl zusammen, um das Proteinmolekül zu bilden. Von der alles Maß übersteigenden Mannigfaltigkeit der so entstehenden Proteine kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man erwägt, daß die Anzahl der verschiedenartigen Proteinbausteine fast so groß ist, wie die Anzahl der Buchstaben im Alphabet, daß jeder Baustein in vielfacher Wiederholung auftreten kann und daß das relative Verhältnis in der Menge der verwendeten Bausteine eine unübersehbare Abwechslung zeigt. Es ist heute noch nicht festgestellt, ob es überhaupt eine Art von Protein gibt, die allen Protoplasmen gemeinsam ist.

Die Aufdeckung einer solchen Zusammensetzung der Proteinstoffe ist eine analytische Aufgabe, aber die synthetische Chemie hat bei der Feststellung dieser Verkettung wesentliche Dienste geleistet. Es ist gelungen, eine große Zahl solcher Verkettungen künstlich herzustellen, an ihnen die Eigenschaften

der größeren, aus mehreren Bausteinen zusammengesetzten Aggregate zu studieren und auf diese Weise Merkmale für die Aufsuchung solcher größeren Komplexe zu gewinnen (E. Fischer). Eine besonders häufig vorkommende Art der Verkettung besteht darin, daß eine Carboxylgruppe (COOH) der einen Amidosäure sich unter Wasseraustritt mit einer Amidogruppe (NH_2) der andern Amidosäure vereinigt. Auf diese Weise kann die Vereinigung einer großen Zahl von Amidosäuren vor sich gehen und es kann eine Kette gebildet werden, deren Glieder die einzelnen Bausteine sind. Es ergibt sich folgendes Schema, in welchem die Kohlenstoffskelette der Bausteine durch längere oder kürzere Striche angegeben sind, die an ihnen befindlichen reagierenden Teile sind mit COOH und NH_2 bezeichnet.



Fünf Proteinbausteine in unverbundenem Zustand.



Fünf Proteinbausteine, unter Austritt von 4 H_2O vereinigt.

Je nach der Anzahl der vereinigten Bausteine unterscheidet man „Dipeptide", „Tripeptide" usw. Als ein Beispiel für ein Dipeptid sei das Glycylalanin angeführt: $NH_2 - CH_2 - CO - NH - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COOH$.

Als ein Beispiel für ein Tetrapeptid das Dileucylglycylglycin:

$$NH_2 - \underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{CH}} - CO - NH - \underset{\displaystyle C_4H_9}{\underset{|}{CH}} - CO - NH - CH_2 - CO - NH - CH_2 - COOH.$$

Dieses Schema stellt einen sehr einfachen Fall der Verkettung dar. Da einzelne Bausteine zwei NH_2, andere zwei COOH besitzen, da außerdem noch andere reaktionsfähige Atomgruppen am Molekül dieser Bausteine vorkommen, so können noch viel kompliziertere Verkettungsarten entstehen, und es erwächst der Strukturchemie in der Aufklärung dieser Verbindungen eine Aufgabe, die den bisher behandelten Problemen analog, aber mehr verwickelt ist. Hier

handelt es sich nicht um die relative Stellung der Atome im Molekül, sondern um die Gruppierung der Moleküle oder Bausteine in der größeren Einheit — dem Protein.

Nucleinsäuren.

An der Bildung der dem lebenden Protoplasma eigenen Proteine kann nun auch die Phosphorsäure teilnehmen. In viel größerer Menge ist jedoch die Phosphorsäure in einem anderen aus mehreren Bausteinen zusammengesetzten Komplex enthalten, der als „Nucleinsäure" bezeichnet wird. Ebenso wie in den Proteinen sind auch hier Bausteine miteinander vereinigt, die im chemischen System einander nahe stehen. Während in den Proteinen die offenen, aliphatischen Ketten der Amidosäuren vorwiegen, sind es hier Atomgruppen, deren Gefüge wir uns als ein ringförmiges vorzustellen haben. In den Pyrimidin- und Purinderivaten liegen einfache und doppelte Ringe vor, die aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen zusammengefügt sind. Zu diesen Körpern gehören das Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin. Doch sind nicht in jedem Protoplasma alle diese Bausteine enthalten oder zum Aufbau der „Nucleinsäure" verwendet. Als Prototyp dieser Körperklasse mag eine Nucleinsäure dienen, die aus tierischen Protoplasmen stammt und in der auf jeden dieser vier Bausteine ein Molekül Phosphorsäure und ein Molekül einer Zuckerart, Hexose, vorhanden ist, so daß hier im ganzen eine Vereinigung von 12 oder 12x Bausteinen vorliegt.

Das Vorkommen der Nucleinsäure ist an den Zellkern geknüpft und zwar an einen Teil des Kerns, der sich durch seine Neigung zur Aufnahme basischer Farbstoffe vor den übrigen morphologischen Kernbestandteilen auszeichnet und der den Histologen schon lange unter dem Namen „Chromatin" bekannt war. Diese Tatsache ist für die Beziehungen der Chemie zur Zellenlehre von prinzipieller Bedeutung, denn sie gibt uns in einer bisher einzig dastehenden Weise für ein Elementarorgan der Zelle neben der morphologischen noch eine chemische Kennzeichnung. Die Kenntnis der eigenartigen Bausteine, welche das Chromatin des Zellkerns bilden, muß als Grundlage für die Erforschung der chemischen Tätigkeit dieses Elementarorgans betrachtet werden. Diese Tätigkeit ist aber im wesentlichen in einer Beziehung zum Wachstum und zur Ergänzung des Protoplasmas zu suchen.

Phosphatide.

Ein anderer Teil der Protoplasmabausteine findet sich in den „Phosphatiden" vereinigt. Auch hier nimmt die Phosphorsäure an der Bildung des großen Komplexes teil und neben der Phosphorsäure Glycerin, höhere Fettsäuren und das Cholin, eine organische Base. Von den Phosphatiden ist das Lecithin am besten bekannt. Die Anordnung der Bausteine kann durch folgendes Schema gekennzeichnet werden:

$$\text{Glycerin} \begin{cases} \diagup \text{Fettsäure} \\ — \text{Fettsäure} \\ \diagdown \text{Phosphorsäure} — \text{Cholin.} \end{cases}$$

Die fünf genannten Bausteine sind unter Austritt von vier Molekülen Wasser vereinigt zu denken. Die Fettsäuren, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure,

stellen ziemlich lange Kohlenstoffketten dar, da sie bis zu 18 Atomen Kohlenstoff enthalten. Der Formenreichtum der Phosphatidgruppe ist ein großer, es sind in ihnen Fettsäuren mit einem Gehalt von 24 Kohlenstoffatomen und solche von den Reihen $C_nH_{2n-4}O_2$, sowie $C_nH_{2n-6}O_2$ beobachtet worden. Auch können an Stelle des Cholins andere stickstoffhaltige Gruppen auftreten.

Sterine.

Noch kohlenstoffreicher sind die höheren Alkohole, deren häufigster Repräsentant das Cholesterin ist. Dasselbe enthält 27 Atome Kohlenstoff, die zum Teil in ringförmiger Gruppierung direkt miteinander verknüpft sind. Über die Anfügung des Cholesterins an andere Bausteine des ursprünglichen Protoplasmas ist bisher nichts Sicheres bekannt.

Allgemeinere Ergebnisse.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, daß im entwicklungsfähigen Protoplasma eine größere Zahl verschiedenartiger Moleküle, die „Bausteine" auftreten, die in gewissem Sinne als Einheiten aufgefaßt werden können. Durch die Vereinigung dieser Bausteine entstehen drei Klassen verschiedenartiger Verbindungen: die Proteine, die Phosphatide, die Nucleinsäuren. Jedem dieser großen Komplexe sind besondere Arten von Bausteinen eigen, und ebenso verschiedenartig wie ihre Zusammensetzung sind auch ihre äußeren Eigenschaften. Wir haben daher auch von Bausteinen des Proteins, Lecithins, der Nucleinsäure gesprochen.

Auch innerhalb der drei genannten Klassen zeigen sich Verschiedenheiten der Eigenschaften, welche der verschiedenartigen Zusammenfügung entsprechen. Am meisten ist dies bei den Proteinstoffen der Fall, bei denen ja in der Zahl und der Auswahl der Bausteine der weiteste Spielraum gegeben ist. Auch verändern sich die Proteine leicht infolge chemischer und physikalischer Einwirkungen. Bekannt ist die Umwandlung, die sie unter dem Einfluß höherer Temperatur und gewisser chemischer Einwirkungen erleiden und die man als „Koagulation" bezeichnet. Unter dem Einfluß von Säuren können sie in der einen, durch Alkalien in der anderen Richtung verändert werden. Diese Reaktionsfähigkeit und diese Veränderlichkeit des chemischen Charakters kommt offenbar auch bei ihren Funktionen im lebenden Organ zur Geltung. Viel weniger beweglich und veränderlich sind die Nucleinsäuren. Immer bewahren die Nucleinsäuren ihren sauren Charakter, und bemerkenswert ist ihre Neigung, sich mit Proteinstoffen zu größeren Komplexen — den Nucleinen — zu vereinigen.

Ob die Reihe der primären Bausteine des Protoplasmas mit den genannten erschöpft ist, wissen wir nicht; es wäre wohl denkbar, daß die fortschreitende Forschung entweder neue Bausteine oder ganz neue Vereinigungsformen derselben aufdeckt. So erwachsen der Strukturchemie durch die fortschreitende Untersuchung dieser Zellprodukte nicht nur neue, sondern immer kompliziertere Aufgaben. Statt der Atomverbände sind hier Molekülverbände in ihrem Bauplan und in ihren Bildungsgesetzen zu studieren, statt der unwandelbaren Atome sind die wandelbaren Atomgruppen der chemischen Rechnung zugrunde zu legen.

2. Die differenzierte Gewebszelle.

Sekundäre Zellbestandteile.

Wenn die ursprüngliche Zelle sich zur Gewebszelle umbildet, so erleidet sie neben der Gestaltsveränderung auch eine Umwandlung ihrer chemischen Bestandteile. Diese Umwandlung betrifft in gewissen Fällen das Protoplasma selbst, wie beim roten Blutkörperchen, sie führt in anderen Fällen dahin, daß innerhalb der wenig veränderten Grundsubstanz des Plasmas oder in der Umgebung desselben Produkte ihrer chemischen Tätigkeit angehäuft werden. Im ersteren Fall ist der neugebildete Stoff im Laufe der Zellentwicklung zu einem organischen Bestandteil der Zelle geworden — wie das Hämoglobin der roten Blutkörperchen, welches gewissermaßen an die Stelle des ursprünglichen Protoplasmas getreten ist. In dem andern Falle hat die neue Substanz oft nur die Bedeutung eines zeitweilig abgelagerten Produkts, welches bald wieder verschwindet, ohne daß damit der Charakter der ganzen Zelle geändert wird. Oft auch dient sie als Material für einen mechanischen Apparat, etwa eine Hülle, die das Zellplasma vor schädlicher Einwirkung schützt, oder irgend welcher Hilfsmittel, die seine Lebenstätigkeit in mechanischer Weise fördern. Die Bildung dieser neuen „sekundären" Stoffe kann nun in sehr verschiedener Weise zustande kommen. Entweder können die primären Bausteine in andersartiger Weise und in anderen Mengenverhältnissen zusammengefügt werden, so daß neue Komplexe zweiter oder dritter Ordnung, etwa neue Proteinstoffe entstehen, die in der ursprünglichen Zelle fehlen. Oder es können überhaupt neue Bausteine, also neue Bestandteile erster Ordnung, etwa neue Kohlenstoffketten, gebildet werden. Außerdem finden wir aber auch noch im fertig ausgebildeten Organismus Formgebilde, deren entwicklungsgeschichtliches Verhältnis zu dem ursprünglichen Zellprotoplasma völlig unklar ist, deren chemische Beziehungen sich also beim heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht auf das embryonale Protoplasma zurückführen lassen.

Proteine als sekundäre Zellbestandteile.

Betrachten wir zunächst die neuen Gruppierungen der Bausteine im Bereich der Proteine.

Ein Beispiel dieser Art bietet sich da, wo die embryonale Zelle zur Bindegewebszelle umgewandelt ist. Das Protoplasma dieser letzteren kann einen Proteinstoff bilden, der im ursprünglichen Protoplasma, auch in der embryonalen Bindegewebszelle, fehlt: das Collagen, die Muttersubstanz des Leims. Zur Bildung des Collagens tragen viele der Bausteine bei, welche auch in den Eiweißstoffen des ursprünglichen Protoplasmas vorhanden sind, aber einer von den Bausteinen, nämlich das Glykokoll, wird in besonders großer Menge verwendet, andere hingegen, wie Tyrosin, Cystein, Tryptophan, sind ganz oder fast ganz ausgeschaltet. Ein zweites Beispiel bietet sich in den Proteinstoffen gewisser Fischspermien, die eine ganz einfache Zusammensetzung besitzen. Während die komplizierteren Proteine aus etwa 20 Arten von Bausteinen zusammengefügt sind, beteiligen sich bei gewissen Proteinen in den Spermien der Salmoniden oder der Makrele überhaupt nur 5 bis 6 Arten derselben an dem Aufbau des Ganzen, und zwar überwiegen die stark basischen Diamido-

säuren. Solche Proteinstoffe kommen auch bei anderen Fischen vor, sie werden als „Protamine" bezeichnet.

In anderen Gewebsprodukten, wie in dem Elastin der elastischen Fasern, treten die basischen Anteile zurück, und es entsteht ein Proteinstoff, der im wesentlichen als ein Komplex von Monoamidosäuren aufzufassen ist.

Wiederum andersartig ist ein Teil der Proteine, die in den Pflanzensamen aufgespeichert werden. Zu ihrer Bildung werden in vielen Fällen die zweibasischen Monoamidosäuren wie Asparaginsäure und Glutaminsäure in vorwiegender Menge verwandt.

Wir begnügen uns mit diesen Beispielen, welche zeigen sollen, daß durch eine veränderte Auswahl und Zusammenfügung der Eiweißbausteine neue Proteinstoffe als sekundäre Zellbestandteile entstehen, zugleich mit der Ausbildung der Zelle für besondere physiologische Leistungen, und wir übergehen analoge Betrachtungen bei den Nucleinsäuren, deren Formenreichtum im Vergleich mit den Proteinen nur ein geringer ist.

Kohlehydrate als sekundäre Zellbestandteile.

Eine große Reihe von biochemischen Erwägungen knüpft sich aber an einen Protoplasmabaustein, der zur Kohlehydratgruppe gehört und der in den Nucleinsäuren, vielleicht auch noch in anderen Komplexen des ursprünglichen Protoplasmas enthalten ist. Wir haben als Bestandteil der Nucleinsäuren die Hexosen und Pentosen erwähnt. Die Menge der Kohlenstoffatome, die in diesen Kohlehydraten verknüpft ist, beträgt 6 oder 5, ebensogroß ist gewöhnlich die Zahl der Sauerstoffatome, während 12 oder 10 Wasserstoffatome vorhanden sind. Wie die Amidosäuren zu den Proteinstoffen, so werden die Hexosen und Pentosen unter Wasseraustritt zu komplizierteren Gebilden zusammengelagert. Während wir aber bei den Proteinen nur Zusammenlagerungen in großem Maßstabe und mit Beteiligung relativ vieler verschiedenartiger Bausteine kennen, ist hier die Abwechslung in der Verwendung der Komponenten eine geringere. Die Anzahl der Hexose- oder Pentosearten, die in den Organismen erzeugt werden, ist zwar eine recht beträchtliche, trotzdem finden wir in den größeren Komplexen meist nur eine Art von Bausteinen verwendet. Zum Beispiel besteht das Glykogen und die Stärkearten nur aus Glykosemolekülen, die in einer uns vorläufig noch unbekannten Anzahl unter Wasseraustritt vereinigt sind. In den Doppelzuckern, den Hexobiosen, sind wohl zwei und in anderen Zuckern auch drei verschiedenartige Kohlehydratformen zusammengelagert, niemals aber wird im Gebiete der Kohlehydrate die Mannigfaltigkeit in der Zusammenlagerung erreicht, die bei den Proteinstoffen die Regel ist.

Zu den neuen Gruppierungen, welche bei der Differenzierung der Gewebszellen hervortreten, sind auch die Verbindungen der Kohlehydrate und zwar sowohl der Hexosen, wie der Pentosen mit andersartigen Stoffen zu zählen. Solche Verbindungen können entstehen, indem sich die C_6- oder C_5-Gruppen der Kohlehydrate an primäre Bestandteile oder an sekundäre Elaborate des Protoplasmas anfügen. Dabei können die Hexosegruppen ihren ursprünglichen Charakter bewahren und in ätherartiger Bindung angefügt werden, so daß Glykoside entstehen, oder es können die Kohlehydratgruppen selbst umge-

wandelt werden, etwa unter Eintritt von Amidogruppen (Bildung des Glykosamins) oder unter Oxydation (z. B. Bildung von Glykuronsäure). So treffen wir in den differenzierten Zellen Produkte wie Mucin, welches durch Eintritt von Glykosamingruppen in das Proteinmolekül entstanden ist, oder die Chondroitsäure, welche Hexosegruppen und zugleich esterartig gebundene Schwefelsäure enthält, oder die Cerebroside, welche eine Vereinigung höherer Fettsäuren mit Galaktose und einer organischen Base darstellen.

Fette.

Unter den primären Bestandteilen der Zelle ist das Lecithin als bekanntester Repräsentant aus der formenreichen Gruppe der Phosphatide erwähnt worden. Ein Teil der in ihm enthaltenen Bausteine findet sich in den Fetten wieder, die als sekundäre Bestandteile, besonders als Reservestoffe, eine sehr weite Verbreitung in der ganzen Organismenwelt besitzen. In ihnen ist ein Molekül Glycerin in esterartiger Verbindung mit drei Fettsäureresten enthalten, und zwar können die verschiedenartigsten Fettsäuren in diese Verbindung mit Glycerin eintreten.

Hier findet sich dieselbe Erscheinung, die vorhin im Bereich der Proteinstoffe erwähnt wurde: das kompliziertere System — das Lecithin — tritt als primärer Zellbestandteil auf, das einfacher zusammengesetzte — das Fett — als sekundäres Produkt.

Sonstige sekundäre Zellbestandteile.

Durch die zuletzt angeführten Beispiele sollte erläutert werden, wie zugleich mit den morphologischen auch die chemischen Verhältnisse der Zelle verändert werden — in der differenzierten Zelle sind die Gesetze, welche den Aufbau der organischen Stoffe regeln, andere als in der ursprünglichen. Diese Veränderung findet, wie wir gesehen haben, zunächst einen Ausdruck darin, daß die ursprünglichen Bausteine anders gruppiert werden können. Sie kann aber auch bewirken, daß andersartige Bausteine erzeugt werden. Wie schon vorhin erwähnt, ist es heute nicht möglich, etwas darüber auszusagen, in welcher Beziehung diese neuen Bausteine zu den ursprünglichen stehen. Man ist nicht imstande, den entwicklungsgeschichtlichen Zusammenhang der chemischen Formen so zu verfolgen, wie die morphologische Wissenschaft dies erzielt hat, und wir müssen uns in der Biochemie damit begnügen, die Existenz der neuen Formen in der differenzierten Zelle festzustellen. Hier finden wir eine große Mannigfaltigkeit vor, und doch sind manche Gruppierungen, die sich bei den künstlichen chemischen Synthesen leicht bilden, von der biochemischen Synthese ausgeschlossen. Niemals werden in den lebenden Zellen zwei Stickstoffatome zusammengefügt, niemals entstehen unter normalen Verhältnissen organische Nitroverbindungen.

Die in der differenzierten Zelle neu entstehenden Bausteine können den ursprünglichen so nahe stehen, daß sie nur durch eine leichte Umbildung aus ihnen entstanden zu sein scheinen, sie können aber auch einen solchen Bau besitzen, daß ein Vergleich mit einem der ursprünglichen Bausteine gar nicht möglich ist. Als ein Beispiel der ersteren Art mag das Glykosamin gelten, welches durch eine Substitution einfacher Art aus dem Traubenzucker hervorgegangen ist. Hingegen ist das Hämatin des Blutfarbstoffs keinem der ursprünglichen

Zellbestandteile ähnlich. Nach den neueren Untersuchungen enthält es 34 Kohlenstoffatome, zum Teil in pyrrolartigen Ringen, und an dem Aufbau dieses Moleküls beteiligt sich auch das Eisen.

Eine sehr große Mannigfaltigkeit sekundärer Formen ist im Pflanzenreich zu finden. Zu ihnen gehören die Farbstoffe, z. B. die Angehörigen der Chlorophyllgruppe, welche in bezug auf die Anordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome manche Ähnlichkeit mit dem Hämatin aufweist, und weiterhin die „Schutzstoffe" der Pflanzenzelle, die zum Teil durch ihre besonderen physiologischen Wirkungen auf die Tiere und den Menschen die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. In den Versuchen zur Aufklärung der Konstitution dieser Stoffe, in der Aufspürung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung und in den Bemühungen, die gleichen oder ähnliche chemische Verbindungen künstlich für therapeutische Zwecke zu erzeugen, hat die uralte Beziehung zwischen Chemie und Medizin eine neue Gestalt gewonnen.

B. Beziehungen der Chemie zur Lehre von den Lebenserscheinungen.

Die Bestandteile der Zelle und der Gewebe können in zwiefacher Hinsicht betrachtet werden: entweder als formbildendes Material oder als Substrat der Stoffwechselvorgänge. Aus den vorhin geschilderten Zellbestandteilen werden die Apparate gebildet, welche für die mechanischen Leistungen des Körpers erforderlich sind, sie geben auch gewissermaßen das Material ab für die Gefäße, in denen die biochemischen Reaktionen vollzogen werden. Vom Standpunkt der Stoffwechsellehre hingegen erscheinen sie als die Substanz, die bei diesen chemischen Reaktionen entsteht oder vergeht, etwa als Material, welches umgeformt werden soll oder welches aufgewendet wird, um Wärme hervorzubringen und mechanische Arbeit zu leisten. Wir beobachten auch, daß unter gewissen Umständen — etwa in Zeiten der Not und des Hungers — einzelne minder wichtige Apparate eingeschmolzen werden und daß ihre chemischen Bestandteile verbraucht werden, um wichtigere Organe oder notwendige chemische Reaktionen zu unterhalten.

Wir haben uns im ersten Teil unserer Betrachtungen auf den Standpunkt der beschreibenden Biologie gestellt, indem wir lediglich das Vorhandensein gewisser chemischer Produkte in der Zelle feststellten und ihre Beziehungen zur Form der lebenden Teile andeuteten. Nunmehr versuchen wir die wichtigsten chemischen Vorgänge kurz zu schildern, welche sich an diesen Stoffen vollziehen.

Im Lichte dieser letzteren Betrachtungsweise erscheinen viele der im ersten Kapitel geschilderten Zellbestandteile als Ruheformen der im Stoffwechsel tätigen Atomgruppen. Die Bausteine des Protoplasmas sind, wie die vorhergehenden Betrachtungen zeigten, zu größeren Komplexen zusammengefügt, und diese Vereinigung erfolgt in der Weise, daß die reaktionsfähigen Gruppen der Bausteine, die Carboxyl-, Amido-, Carbonylgruppen, zum Teil

auch Hydroxylgruppen verstopft werden. So erscheinen Glykogen, Stärke Inulin als Ruheformen der Hexosen, die Proteinstoffe als Ruheformen verschiedenartiger stickstoffhaltiger Stoffwechselprodukte, die in dem einen Organ nach diesem, in dem andern nach jenem Schema zu dem großen Proteinmolekül zusammengefügt und sodann abgelagert sind. Durch die gegenseitige Bindung der COOH- und NH_2-Gruppen (Peptidbindung) ist die Widerstandsfähigkeit des ganzen Moleküls gegen die zersetzenden Kräfte im tierischen Organismus erhöht. Bringen wir daher die ganzen unzersetzten Proteine oder Polysaccharide durch direkte Einführung in die Blutbahn an die Stätten physiologischer Umwandlung, so werden sie nicht oder kaum angegriffen. Sie bedürfen einer vorhergehenden Auflösung in ihre Bausteine, um ihre Rolle im Stoffwechsel zu spielen, und sie spielen diese Rolle nicht als Ganzes, nicht als Proteine oder Polysaccharide, sondern nur als Summe ihrer Bausteine. Dieses Verhältnis konnte erst klar erkannt werden, nachdem durch chemische Arbeiten die Verschiedenartigkeit der Proteine festgestellt und die Zusammensetzung der großen Moleküle verständlich gemacht war. Auf diese Weise hat die Strukturchemie einen entscheidenden Einfluß auf die Entwicklung der Stoffwechsellehre ausgeübt.

Wie schon in der Einleitung dargetan ist, müßte sich die Betrachtung der biochemischen Vorgänge zunächst denjenigen Erscheinungen zuwenden, welche allen Organismen gemeinsam sind, um dann in zweiter Linie die Eigentümlichkeiten der Species, Familien, Ordnung und Klassen zu betrachten. Wenn wir in folgendem versuchen, einer solchen Anordnung des Stoffs im großen und ganzen zu folgen, so verzichten wir doch auf eine strenge Durchführung dieser Einteilung, um den Gedankengang nicht in unzweckmäßiger Weise zu unterbrechen.

1. Beziehungen der Chemie zur allgemeinen Physiologie.

Untersuchungsmethoden. Die biochemischen Prozesse können dazu führen, daß die komplizierteren chemischen Verbindungen, welche in den Nahrungsmitteln zugeführt, oder in den Organen abgelagert sind, zersetzt oder daß aus einfacheren Verbindungen kompliziertere aufgebaut werden. Die Methoden, mit deren Hilfe die Biochemie eine Aufklärung über den chemischen Mechanismus dieser Vorgänge zu gewinnen sucht, gründen sich zum Teil auf die Beobachtung normaler Erscheinungen, zum Teil auf das physiologische Experiment.

Beobachtung intermediärer Stoffwechselprodukte.

Als Beobachtungen der ersteren Art können z. B. die Untersuchungen über die chemischen Vorgänge im befruchteten Ei betrachtet werden, welche die Umformung und Neubildung der Bestandteile oder den Parallelismus des Sauerstoffverbrauchs und der Furchung dargetan haben.

Mehr und mehr sind die Bemühungen der Physiologen dahin gerichtet, nicht nur den Anfang und das Ende der biochemischen Vorgänge zu sehen, nicht nur Einnahmen und Ausgaben des Organismus zu vergleichen, sondern auch die Zwischenstufen kennen zu lernen, die bei absteigendem und aufsteigendem Stoffwechsel, bei der biochemischen Zersetzung und der physio-

logischen Synthese auftreten. Die Kenntnis dieser Zwischenstufen ist eine Vorbedingung für das Verständnis des Stoffwechsels. Der Weg zur Gewinnung dieser Kenntnisse aber scheint gegeben zu sein. Man könnte annehmen, daß der tierische Organismus, der zu einer Zeit lebhafter biochemischer Tätigkeit getötet ist, die intermediären Stufen der chemischen Prozesse in seinen Organen enthielte, wie eine chemische Fabrik, die plötzlich in Stillstand versetzt wird, die Durchgangsprodukte der Fabrikation in ihren Räumen birgt. In der Tat findet man in den Organen eine Reihe von Stoffen, deren Vorkommen in dieser Weise gedeutet werden kann, aber diese Deutung bleibt oft zweifelhaft, offenbar, weil die Zwischenstufen zu schnell durchlaufen werden. Nur in einzelnen Fällen und hauptsächlich da, wo durch abnorme Verhältnisse — Etiolierung der grünen Pflanzen, Erkrankung der höheren Tiere — der Stoffwechsel in irgend einer Weise gehemmt wird, häufen sich die Durchgangsprodukte in dem Maße in den Organen an, daß sie der chemischen Untersuchung zugänglich werden und daß die Befunde einen höheren Wert für die Beurteilung der chemischen Lebensprozesse erlangen.

Fermentative Vorgänge.

Sehr wichtige Schlußfolgerungen haben sich jedoch aus der Untersuchung der fermentativen Vorgänge ergeben. In den dreißiger Jahren des verflossenen Jahrhunderts gelangte man bei der Untersuchung der Magenverdauung zu der klaren Erkenntnis, daß diese Verdauung ein Prozeß ist, der mit Hilfe eines Extrakts aus den Organen des getöteten Tiers bewirkt werden kann. Man lernte allmählich eine größere Zahl solcher Extrakte aus tierischen und pflanzlichen Teilen bereiten, deren Wirkung auf einen in ihnen enthaltenen Stoff: „das Ferment“ oder „das Enzym“ zurückgeführt wurde. Nicht nur die Verdauungsdrüsen, sondern auch andere innere Organe der Tiere und die Gewebe der Pflanzen lieferten derartige wirksame Extrakte. Hier hatte man offenbar die Werkzeuge in der Hand, welche auch im lebenden Körper zur Spaltung der organischen Verbindungen benutzt werden; indem man die Wirkungsweise dieser Fermentlösungen *in vitro* untersuchte, konnte man eine Vorstellung von dem chemischen Mechanismus eines gewissen Teils der Lebensvorgänge gewinnen.

Eine andere Möglichkeit zum Studium einzelner biochemischer Vorgänge bot sich in der Beobachtung der „Gärungsprozesse“, die durch niedere Organismen hervorgerufen wurden. Zunächst für Zwecke des menschlichen Haushalts hatte man niedere Lebewesen, z. B. Hefearten gezüchtet, die unter bestimmten Bedingungen einen Zersetzungsvorgang in so großem Maßstabe vollziehen konnten, daß er der physiologisch-chemischen Untersuchung besonders leicht zugänglich war. Den Beobachtungen über die Alkoholgärung des Traubenzuckers folgten später Studien über andere Prozesse, die in ähnlicher Weise durch Mikroorganismen hervorgerufen wurden und die einen bedeutenden Einfluß auf die Entwicklung der Biochemie ausgeübt haben.

Fütterungsversuche.

Neben diesen Forschungsmethoden hat man verschiedenartige Versuche an Säugetieren zur Lösung dieser Fragen herangezogen. Verschiedene organische Verbindungen, besonders solche mit ringförmiger Anordnung der Kohlen-

stoffatome, wie sie im Benzolkern vorhanden ist, erwiesen sich als relativ widerstandsfähig gegen die zersetzenden Kräfte des Organismus. Wenn man diese dem Körper *per os* einverleibte, so konnte man sie im Harn wiederfinden, freilich nicht unverändert. In einzelnen Fällen beobachtete man, daß gewisse minder festgefügte Teile des Moleküls abgespalten waren oder daß ein Sauerstoffatom eingeschoben war — gewissermaßen eine Spur der Werkzeuge, mit denen der lebende Körper an ihnen gearbeitet hatte, um den Ring zu zersprengen. In anderen Fällen erwies sich das ausgeschiedene Molekül als größer und komplizierter, als das eingeführte: während des Durchgangs durch den Körper hat sich ein synthetischer Prozeß vollzogen, indem gewisse Atomgruppen, aus dem Bestande des Organismus entnommen, an die eingeführte Substanz angefügt und mit ihr aus dem Körper herausgeleitet wurde.

Diese Beobachtungen beleuchteten nicht nur den Vorgang der physiologischen Synthese selbst, sondern sie führten auch zur Kenntnis der Atomgruppen, die im tierischen Körper für diesen Vorgang zur Verfügung stehen. Es war gewiß kein Zufall, daß die Ausbildung und Anwendung dieser Forschungsmethode der Zeit des Aufschwungs der Benzolchemie unmittelbar folgte. Waren es doch in den meisten Fällen Benzolderivate, an denen die synthetischen Funktionen des Tierkörpers untersucht wurden.

Synthetische Vorgänge. Die Beobachtungen, welche man diesen Forschungsmethoden verdankte, haben wesentlich mitgearbeitet, um die Vorstellung von der Bedeutung und dem Umfang der synthetischen Vorgänge im tierischen Organismus mehr und mehr in das physiologische Denken einzuführen. Es mag heute schwer verständlich erscheinen, daß die Aufmerksamkeit der Physiologen den synthetischen Funktionen erst so spät zugewandt wurde. Offenbar mußten die Vorstellungen von der Struktur der organischen Verbindungen erst Gemeingut der Biologen werden, ehe man dazu gelangte, in der Histiogenese nicht nur einen morphologischen, sondern auch einen chemischen Vorgang zu erblicken, und ehe man erkannte, daß Umformungen, wie sie im bebrüteten Hühnerei vor sich gehen, nicht ohne Synthesen denkbar sind. Lange Zeit hindurch erschien die Synthese als das Monopol der Pflanzen.

Chlorophyllprozeß.

Die Entdeckung des Gaswechsels der grünen Pflanzen war mit der Entdeckung des Sauerstoffs und mit der Erkenntnis der Zusammensetzung der Kohlensäure eng verknüpft. Nachdem dann später die Natur der Chloroplasten untersucht und die Abhängigkeit der Stärkespeicherung von der Beleuchtung erkannt war, gaben die chemischen Beobachtungen über das Verhalten des Formaldehyds und über die Synthese der Kohlehydrate den Anschauungen über den chemischen Mechanismus dieser Assimilationsvorgänge ihre heutige Gestalt.

Die Chloroplasten der grünen Gewächse bestehen aus einer protoplasmatischen Grundsubstanz, dem „Stroma", welche mit dem Chlorophyllfarbstoff durchsetzt sind. Letzterer absorbiert das Sonnenlicht in der Weise, daß die Energie des Lichtes im „Chloroplastenstroma" für synthetische Vorgänge

verwertet und in chemischer Form gespeichert werden kann. Hierbei werden drei Erscheinungen beobachtet: Aufnahme von Kohlensäure, Ausscheidung von Sauerstoff, und Bildung von Stärke in den Chloroplasten.

Viele Forscher neigen sich heute nach dem Vorgange Baeyers der Ansicht zu, daß bei diesem Prozeß zunächst durch Reduktion der Kohlensäure Formaldehyd entstehe und daß dieser durch Polymerisation in ein Kohlehydrat übergeführt wird. Die Polymerisation des Formaldehyds vollzieht sich leicht in vitro und führt unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von Hexosen. Durch diese Prozesse entsteht zunächst eine Kette von sechs Kohlenstoffatomen.

Weitere Synthesen.

Nun muß selbstverständlich den Organismen die Fähigkeit innewohnen, auch noch andersartige und viel kompliziertere chemische Verbindungen aufzubauen: die langen Ketten der höheren Fettsäuren, in denen 16, 18 und mehr Kohlenstoffatome zusammengefügt sind, ferner eine überaus große Zahl höhermolekularer Verbindungen, wie sie z. B. in den Terpenen und den Cholesterinen gegeben sind. Es muß also die Möglichkeit geboten sein, die kohlenstoffärmeren Ketten oder Ringe in kohlenstoffreichere umzuformen, vielleicht auch noch die Energie, welche zum Aufbau kohlenstoffreicherer Ketten erforderlich ist, auch noch anderen Quellen zu entnehmen, als dem Sonnenlicht. Beispiele der letzteren Art ergaben sich mit besonderer Klarheit bei bestimmten niederen Organismen, welche Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen, oder bei den autotrophen (holophytischen) Bakterien, welche Ammoniak zu oxydieren imstande sind und welche die Energie, die bei diesen Vorgängen frei wird, für den Aufbau ihrer Körpersubstanz ausnutzen. Nach dem gleichen Prinzip kann auch in höheren Organismen die Energie aus der einen chemischen Form in die andere übertragen werden.

Vereinigung von Bausteinen.

Aus dem Inhalt des ersten Kapitels ergibt sich, daß das lebende Protoplasma die Fähigkeit besitzen muß, die einzelnen Kohlenstoffreihen unter Einschaltung anderer Atome zusammenzufügen. Solche Vereinigungen bilden sich durch die Vermittlung von Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefelmolekülen etwa nach folgendem Schema:

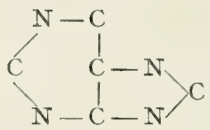
$$\ldots\ldots - C - O - C - \ldots\ldots, \quad \ldots\ldots - C - NH - C - \ldots\ldots,$$
$$\ldots\ldots - C - S - S - C - \ldots\ldots$$

Bei dieser Zusammenfügung bleibt die Einheit und die Eigentümlichkeit der Kohlenstoffreihen oder „Bausteine" gewahrt. Die durch O, NH usw. vermittelten Verbindungen verhalten sich gewissermaßen wie Artikulationen; hier können die Glieder leicht voneinander gelöst werden, sie können aber auch leicht wieder in anderer Kombination zusammengefügt werden, wie dies bei der Umformung der Proteinstoffe, der Bildung körpereigenen Proteins aus körperfremdem in ausgiebigem Maße geschieht.

Wenn wir somit bezüglich ihres Verhaltens im Stoffwechsel die aneinandergefügten Kohlenstoffatome in einen Gegensatz stellen zu den durch O oder NH unterbrochenen Reihen, so dürfen wir doch nicht vergessen, daß dieser Gegensatz kein durchgängiger ist. Auch noch andere Eigentümlichkeiten, z. B. die

Ringschließung, Verteilung der Sauerstoff- oder Wasserstoffatome, können die Stabilität des Moleküls in diesem oder jenem Sinne beeinflussen.

Wir sollten z. B. eine Atomgruppe, welche folgendes Kohlenstoff-Stickstoff-skelett besitzt:



als aus drei Teilen bestehend ansehen, da doch der Zusammenhang der Kohlenstoffatome an zwei Stellen durch N unterbrochen ist. In der Tat verhält sich aber diese Gruppe, von der sich z. B. die Harnsäure ableitet, im Körper wie ein einzelner Baustein. Durch die Ringschließung ist die Festigkeit des Systems bedeutend erhöht worden.

Der chemische Mechanismus dieser Synthesen hat sich in vielen Fällen auf eine Wasserentziehung zurückführen lassen. Dies ergibt sich schon durch den einfachsten physiologischen Versuch. Führt man z. B. einem Hunde Traubenzucker in reichlicher Menge zu, so findet man ein unter Wasserentziehung gebildetes Polysaccharid, das Glykogen, in der Leber angehäuft. In gleicher Weise ist die Ablagerung von Protein nach Zuführung seiner Bausteine oder die Entstehung von Fett nach Eingabe freier Fettsäuren zu deuten.

Anfügung von NH_2 und Imidverkettung.

Zu dem gleichen Schluß führen zahlreiche Fütterungs- oder Durchleitungsversuche. Läßt man Blut, welches Kohlensäure und Ammoniak enthält, unter geeigneten Bedingungen durch die Leber eines Hundes strömen, so fügen sich die Moleküle unter Wasseraustritt zum Harnstoff zusammen. Ganz ähnlich ist die Bildung der substituierten Carbaminsäuren, z. B. die Überführung der dem Tierkörper zugeführten Sulfanilsäuren in Sulfanilcarbaminsäure, bei welcher die Carbaminsäure an den eingeführten Atomkomplex angefügt wird.

$$H_2CO_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Kohlensäure Ammoniak Harnstoff.

$$CO\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}NH-CO-NH_2\\SO_3H\end{matrix} + H_2O.$$

Carbaminsäure Sulfanilsäure Sulfanilcarbaminsäure.

Die Anfügung der NH_2-Gruppe kann sogar zur Bildung von Amidosäuren führen, wie das Verhalten der Benzylbrentraubensäure zeigt.

$C_6H_5CH_2CH_2COCOOH$	$C_6H_5CH_2CH_2CHNH_2COOH$
Benzylbrenztraubensäure	Benzylalanin
(per os eingeführt)	(im Harn ausgeschieden)

Führt man organische Säuren zu, so beobachtet man unter geeigneten Bedingungen Reaktionen, welche der Eiweißsynthese analog sind. An die Carboxylgruppe fügten sich unter Wasseraustritt Amidosäurereste und zwar Glykokoll oder Ornithin an, so daß ein größeres Molekül im Harn ausgeführt wird, welches zwei oder drei durch NH verkettete Kohlenstoffkerne enthält. Das

bekannteste Beispiel dieses Vorganges ist die Bildung der Hippursäure, welche erfolgt, sobald dem Säugetierkörper Benzoësäure zugeführt wird. Gibt man dieselbe Säure dem Huhn, so findet man im Harn statt der Hippursäure ein anderes Produkt, welches durch Vereinigung der Benzoesäure mit dem Ornithin, einer α-δ-Diamidovaleriansäure entstanden ist, entsprechend den folgenden Formeln:

1) $C_6H_5COOH + NH_2CH_2COOH \rightarrow C_6H_5CONHCH_2COOH + H_2O$,
Benzoesäure (eingeführt) — Glykokoll — Hippursäure (ausgeschieden)

2) $2\,C_6H_5COOH + NH_2CH_2CH_2CH_2CHNH_2COOH \longrightarrow$
Benzoesäure (eingeführt) — Ornithin (α-δ-Diamidovaleriansäure)

$$\begin{matrix} C_6H_5CO & & C_6H_5CO \\ | & & | \\ NH-CH_2-CH_2-CH_2-CHNH-COOH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Ornithursäure.

Noch ein anderer Baustein der Proteinstoffe, nämlich das Cystein, steht im Säugetierkörper für eine Synthese zur Verfügung. Füttert man Brombenzol an Hunde, so erscheinen im Harn höhermolekulare Stoffe, die bei der Zersetzung Cystein liefern, deren Bildung jedoch den eben erwähnten Vorgängen nicht analog ist. Eher könnte man eine andere Synthese, nämlich die Anfügung der Acetylgruppe an die NH_2-Gruppe, wie sie sich in der Bildung der Acetylamidobenzoesäure zu erkennen gibt, mit der Hippursäurebildung vergleichen.

Anfügung von Alkylen an Stickstoff.

Die in organischen Atomkomplexen enthaltene Imidogruppe ist auch befähigt, ein Alkyl beim Durchgang durch den Organismus aufzunehmen. Dies wird durch das Verhalten des Glykocyamins bewiesen, welches im Kaninchenkörper eine Umwandlung in Kreatin erfährt.

$NH_2-CNH-NH-CH_2-COOH$, $NH_2-CNH-NCH_3-CH_2-COOH$
Glykocyamin (eingeführt) — Kreatin (ausgeschieden).

Auch das tertiär gebundene Stickstoffatom des Pyridins vereinigt sich mit Methyl in der Weise, daß eine Pyridiniumverbindung gebildet wird.

C_5H_5N — $C_5H_5N\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$

Pyridin (eingeführt) — Methylpyridiniumhydroxyd (ausgeschieden).

Eine Analogie mit der Anfügung von Methylgruppen an Stickstoff haben wir vielleicht in dem eigentümlichen Verhalten des Arsens, Tellurs und Selens zu erblicken, welche sich in Berührung mit organischen Geweben oder unter der Einwirkung von tierischen Organzellen oder von Pilzvegetationen mit Methyl- oder Äthylgruppen beladen, so daß flüchtige Alkylbindungen dieser Metalloide entstehen.

Bildung von Estern.

Wir haben eben gesehen, daß der tierische Organismus die Fähigkeit besitzt, an zugeführten Atomkomplexen eine Imidverkettung zu bewirken analog derjenigen, welche in den Proteinen vorhanden ist. Andere Versuche haben das

gleiche für die in den Polysacchariden und den Fetten vorhandene Sauerstoffverkettung erwiesen. Zugleich zeigte sich bei solchen Versuchen, daß auch Bausteine der Polysaccharide in den tierischen Geweben für solche Synthesen zur Verfügung stehen, ebenso wie dies bezüglich der Proteinbausteine der Fall ist. Sehr klar tritt die esterartige Bildung bei den gepaarten Schwefelsäuren hervor, welche nach Einführung von Phenolen im Harn gefunden werden.

C_6H_5OH	$C_6H_5OSO_3H.$
Phenol (eingeführt)	Phenolschwefelsäure (ausgeschieden).

Die Einführung der gleichen Substanz ruft aber noch eine zweite Synthese hervor, nämlich die Bildung einer glykosidartigen Verbindung, welche auf der Anfügung einer von der Glykose abgeleiteten Aldehydsäure, der „Glykuronsäure" beruht. Vermutlich erfolgt zunächst in solchen Fällen die Paarung des eingeführten Körpers mit Glykose und eine nachträgliche Oxydation des angefügten Glykosemoleküls zu Glykuronsäure. Solche Synthesen sind durch Einführung verschiedener organischer Gruppen bewirkt worden, und offenbar ist auch die Form der Vereinigung eine verschiedene, da man in einzelnen Fällen Glykuronsäureverbindungen von esterartigem Charakter beobachtet hat.

Bildung von Kohlenstoffketten.

Auch die Entstehung größerer Kohlenstoffreihen kann durch Fütterungsversuche ähnlicher Art erläutert werden. Als ein Beispiel dieser Art mag das Verhalten des Furfurols angeführt werden, das beim Durchgang durch den Organismus zum Teil in Furfurakrylsäure verwandelt wird.

C_4H_3OCHO	$C_4H_3OCH = CH - COOH$
Furfurol (eingeführt)	Furfurakrylsäure (ausgeschieden).

Wenn es als eine Aufgabe der Biochemie gelten muß, die im lebenden Körper verlaufenden Reaktionen mit den in vitro vollzogenen unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen, so verdient dieser Vorgang ein besonderes Interesse. Denn er ist einem technischen den Chemikern wohlbekannten Prozeß: der „Perkinschen Reaktion" in seinem Resultat ganz gleich; ob auch in seinem Verlauf, müssen wir unerörtert lassen.

In ähnlicher Weise werden nach neueren Untersuchungen auch Acetaldehyd und Glycerin umgewandelt, welche beide in Acetessigsäure übergehen sollen.

Zersetzungsvorgänge. Die im vorigen Abschnitt geschilderten Untersuchungen mögen eine Vorstellung davon geben, in welcher Weise man die synthetischen Vorgänge des tierischen Stoffwechsels auf eine unseren chemischen Theorien entsprechende Grundlage zu stellen versucht. Unsere heutigen Kenntnisse tragen den Charakter zufälliger vereinzelter Befunde, aber sie geben doch eine Vorstellung von der Mannigfaltigkeit der Mittel, die dem Organismus für synthetische Funktionen zu Gebote stehen. Reichhaltiger sind unsere Erfahrungen über den Abbau, aber auch hier ist es bis jetzt nur in einzelnen Fällen gelungen, aus dem Gewirr der nebeneinander verlaufenden Vorgänge einzelne hervorzuheben und einer systematischen Betrachtung zugänglich zu machen.

Hydrolyse. Der Wasserentziehung, die bei vielen synthetischen Prozessen beobachtet wird, steht hier die Zersetzung unter Eintritt von Wasser, die „Hydrolyse" gegenüber. Für das Studium dieser Vorgänge ist keines der vorhin erwähnten Hilfsmittel so wichtig geworden, wie die Untersuchung der Fermentwirkungen. Die den Zellen zu Gebote stehenden Fermente können die Lösung eines Zusammenhanges herbeiführen, der zwischen dem Kohlenstoff einerseits und dem Sauerstoff oder Stickstoff andererseits bestanden hat. Wie wir die Bildung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak unter Austritt von Wasser als eines der einfachsten Beispiele eines synthetischen Vorganges angeführt haben, so können wir den durch niedere Organismen herbeigeführten Zerfall des Harnstoffs in die erwähnten Komponenten, der unter Eintritt von Wasser vor sich geht, als ein Beispiel für die Hydrolyse betrachten. Die Imidbindung zwischen zwei kohlenstoffhaltigen Gruppen, welche nach den voraufgehenden Erörterungen den Proteinen und zahlreichen anderen Produkten der Tiere und Pflanzen eigen ist, wird durch die innerhalb oder außerhalb der Zelle wirksamen Fermente zerlegt.

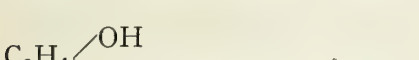
So wird die Auflösung der Proteinstoffe herbeigeführt, welche den Transport und die „Umrangierung" des Proteinmoleküls im wachsenden Gewebe möglich macht, oder die Zersetzung und Umformung in andere, nicht proteinartige Stoffe vorbereitet.

In gleicher Weise und für ähnliche biologische Verrichtungen wird auch die Sauerstoffbindung gelöst, die in den Kohlehydraten und Fetten vorhanden ist. Unter dem Einfluß bestimmter Fermente in Tieren und Pflanzen zerfallen die Hexobiosen und die Polysaccharide in ihre Bausteine, und so erfolgt die „Verseifung" der Fette unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Es ist heute mehr und mehr zur Gewißheit geworden, daß diese Auflösung der Aufnahme der Nahrungsstoffe im Darm der Tiere und ebenso bei niederen pflanzlichen Organismen in der Regel vorausgeht.

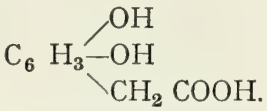
Oxydationsvorgänge. Neben der Hydrolyse verlaufen im Innern der tierischen und pflanzlichen Organe Oxydationsprozesse, welche für den Umsatz der Energie im Tierkörper von der allergrößten Bedeutung sind. Die Untersuchungen über die physiologische Oxydation, welche sogleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs — „der Lebensluft" — begannen, wurden durch die Vergleichung der Einnahmen und Ausgaben des Organismus, durch Fütterungsversuche an Säugetieren, durch Durchleitungsversuche an isolierten Organen, durch Beobachtungen an niederen Organismen ebenso ausgebaut, wie die Lehre von der physiologischen Synthese.

In ähnlicher Weise hat man nun das Schicksal der Eiweißbausteine im tierischen Stoffwechsel verfolgt, und die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate sind um so bedeutungsvoller geworden, da sie auch auf pathologische Erscheinungen ein Licht werfen. Sie konnten in Zusammenhang gebracht werden mit dem Auftreten solcher Stoffe, die nur bei krankhaft verändertem Stoffwechsel im Harn auftreten, während sie normaler Weise nur Zwischenprodukte, nicht Endprodukte darstellen.

Die aus dem Protein hervorgehenden Amidosäuren werden über die Stufe der Oxysäuren durch Oxydation in Ketonsäuren übergeführt, indem die Gruppe NH_2 zunächst durch OH ersetzt wird. Eine weitere Oxydation kann nun zur Abspaltung von Kohlensäure und zur Bildung einer neuen Carboxylgruppe führen, wie das folgende Beispiel zeigt:

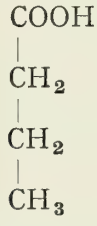


Tyrosin
(Eiweiß-Baustein)

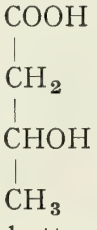


Homogentisinsäure (pathologisches Endprodukt durch Oxydation des Tyrosins enstanden*).

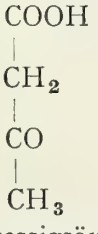
Bei der Untersuchung der Oxydation fetter Säuren im tierischen Körper hat sich ergeben, daß das zweitnächste Kohlenstoffatom der Kette von der Carboxylgruppe aus gerechnet — d. h. das in „β-Stellung" befindliche Kohlenstoffatom — für die Aufnahme des Sauerstoffs am meisten empfänglich ist. So erklärt sich das Auftreten von Stoffen wie Acetessigsäure und Oxybuttersäure, die unter pathologischen Verhältnissen im Harn erscheinen**).



Buttersäure
(eingeführt)



β-Oxybuttersäure
(ausgeschieden)



Acetessigsäure
(ausgeschieden)

In diesem Falle hat sich eine bemerkenswerte Analogie der Oxydationsprozesse innerhalb und außerhalb des Organismus ergeben; denn die künstliche Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd greift an der gleichen Stelle an.

Als weitere Beispiele für derartige Oxydationsvorgänge mag die Umwandlung des Ammoniaks in salpetrige Säure und weiterhin in Salpetersäure angeführt werden, welche durch bestimmte Bakterienformen (Nitrobacter, Nitromonas) bewirkt wird, oder die Oxydation von freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff zu Wasser durch den Bacillus pantotrophus, die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu freiem Schwefel und weiterhin zu Schwefelsäure durch die Beggiatoen. Das chemische Studium dieser Vorgänge an den niedersten Formen der Organismen ist für die allgemein physiologische Betrachtung um so wichtiger gewesen, da in diesen Fällen die Bedeutung der biochemischen Umsetzung für den Energiehaushalt besonders deutlich ersichtlich ist. Alle diese Oxydationsvorgänge sind exothermische, und die bei ihnen gewonnene Energie wird dann weiterhin für die Zwecke des Organismus, z. B. für synthetische Vorgänge verwendet.

*) Bei der Oxydation findet zugleich eine Verschiebung der OH-Gruppe am Benzolkern statt.

**) Daneben ist auch eine anderweitige Bildung dieser Substanzen möglich.

Reduktionsprozesse.

Neben den Oxydationen beobachten wir aber auch die umgekehrten Prozesse, neben der Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien die denitrifizierenden, welche die durch Nitromonas gebildete Salpetersäure wieder zu salpetriger Säure oder diese zu freiem Stickstoff reduzieren. Gewisse Spirillenformen sind imstande, die Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff umzuwandeln, und die mannigfaltigen Reduktionsvorgänge, welche durch die Fäulnisorganismen hervorgerufen werden, spielen beim Stoffumsatz an der Erdoberfläche eine bedeutungsvolle Rolle. Auch in höheren Organismen lassen sich Reduktionsprozesse nachweisen, muß doch die Bildung von Fett aus Kohlehydrat, die bei der Mästung der Säugetiere in großem Maßstabe vor sich geht, als ein solcher Prozeß angesehen werden. Das Vorkommen derartiger Vorgänge, bei welchen Energie gebunden wird, läßt sich nur verstehen, wenn man die Summe der gleichzeitig verlaufenden biochemischen Prozesse überblickt. Die Organismen, welche die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reduzieren, vollführen diesen Prozeß bei Abwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff. Sie benutzen den durch Reduktion des Sulfats gewonnenen Sauerstoff, um eine Oxydation zu bewirken, welche nicht nur den durch Reduktion bewirkten Energieverlust deckt, sondern noch einen Überschuß von Energie liefert.

So ist auch in den höheren Organismen die Reduktion ebenso aufzufassen, wie die endothermisch verlaufenden synthetischen Vorgänge: als eine Erscheinung, welche neben anderen Energie bildenden Prozessen verläuft und nur durch diese möglich wird.

Reduktion neben Oxydation.

Wir können feststellen, daß Synthese und Reduktion gemeinsam zur Bildung eines Gärungsproduktes von größerem Calorienwert führen. Dies ist der Fall bei der Buttersäuregärung, durch welche aus der Milchsäure, einem Körper mit drei Kohlenstoffatomen, eine Kette mit vier Kohlenstoffatomen gebildet wird. Hoppe-Seyler führte für diesen Prozeß folgende Formel an:

$$2\,(C_3H_5O_3)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + 3\,CO_2 + 4\,H_2 + (C_4H_7O_2)_2Ca$$

Milchsaurer Kalk — Buttersaurer Kalk.

Würden wir nur diese beiden organischen Säuren miteinander vergleichen, so könnten wir zu dem unrichtigen Schluß kommen, daß hier ein endothermischer Prozeß vorhanden sei; aus der Betrachtung des ganzen Vorganges aber ergibt sich, daß die Oxydation eines Teils der Kohlenstoffatome die Energie für die Reduktion anderer und für die Synthese liefert.

Dies Beispiel zeigt, wie Oxydation und Reduktion, exothermische und endothermische biochemische Vorgänge miteinander gekoppelt sein können. So werden auch Aldehyde durch ein in den Organen gebildetes hydrolysierendes Ferment in der Weise umgewandelt, daß das eine Molekül Aldehyd zu Alkohol reduziert und gleichzeitig das andere zu einer Säure oxydiert wird. Durch die Tätigkeit der Fäulnisorganismen wird Sumpfgas neben Kohlensäure, durch die Hefen Alkohol neben Kohlensäure erzeugt. Wir haben gesehen, daß die früher besprochenen Vorgänge, welche die Zersetzung der Proteine, der Polysaccharide und Fette bewirken, auch abgetrennt von dem lebenden Proto-

plasma in wäßriger Flüssigkeit verfolgt werden konnten und daß man sie auf bestimmte wirksame Prinzipien, die Fermente zurückführt. Dasselbe ist auch bei einigen der zuletzt erwähnten Reaktionen möglich gewesen, wenn auch die betreffenden Fermente im allgemeinen weniger widerstandsfähig und deshalb schwieriger zu untersuchen sind.

Diese Betrachtung führt zu den Fermenten zurück, auf die wir im Laufe der bisherigen Darstellung schon häufig Bezug genommen haben.

Die Fermente und ihre Wirkungen. Wenige Gebiete der Biochemie stehen in so enger Berührung mit der theoretischen Chemie, wie die Fermentlehre. Als sich das Interesse der Chemiker an der Reaktionskinetik vermehrte, ergaben sich auch für die Fermentlehre neue Anregungen, zugleich wirkte die schnelle Entwicklung der Bakterienkunde, der Ausbau stereochemischer Vorstellungen und der Fortschritt der Gärungstechnik fördernd ein.

Aus den vorhergehenden Erörterungen ergibt sich, daß die physiologischen Funktionen der Fermente hauptsächlich in einem Abbau organischer Stoffe bestehen und daß ein großer Teil der in der Zelle verlaufenden Zersetzungsprozesse durch die Fermente bewirkt wird. Bei vielen Fermenten ist eine wirksame und eine unwirksame Form zu unterscheiden, letztere wird als „Zymogen" bezeichnet. In den Drüsenzellen, welche die Fermente bereiten, ist das Zymogen oft in Form feiner Körnchen oder „Granula" nachzuweisen, je nach Bedürfnis kann es in die wirksame Modifikation übergeführt werden. So ist es verständlich, daß die Zelle imstande ist, verschiedene Fermente in sich zu bergen und bald das eine, bald das andere innerhalb oder außerhalb ihres Gebietes zur Wirkung kommen zu lassen.

Hydrolysierende Fermente.

Bei der Untersuchung der wirksamen Sekrete und Gewebsextrakte hat sich ergeben, daß die in ihnen enthaltenen Fermente verschiedenartig sind. Sie unterscheiden sich dadurch, daß die einen nur auf dieses, die anderen nur auf jenes Substrat zu wirken vermögen. Auf Grund dieser Eigentümlichkeit ergibt sich die Möglichkeit, aus der großen Menge der fermentativ wirkenden Agentien einzelne Gruppen scharf hervorzuheben, z. B. diejenigen Fermente, welche eine Hydrolyse der organischen Substanz bewirken, oder die Oxydasen, welche eine Oxydation vermitteln. Unter den hydrolytisch wirksamen Fermenten kann man solche unterscheiden, welche eine Imid- oder Amidbindung lösen, und solche, die eine Sauerstoffbindung, etwa von ester- oder ätherartigem Charakter, aufheben. Die gelöste Bindung kann im ersteren Falle etwa folgende sein . . . C — NH — C . . . , im letzteren Falle . . . C — O — C . . . Die vorhergehenden Erörterungen haben gezeigt, daß beide Bindungsarten in der Zelle vorhanden sind und daß die erstere für die Proteine, die letzere für die Kohlehydrate typisch ist. Zu den „imidolytischen" Fermenten gehören also die „Proteasen" oder „proteolytischen" Fermente, unter denen man wiederum eine größere Zahl unterscheidet, die je nach der Art der von ihnen angegriffenen Atomgruppen und je nach den Bedingungen ihrer Wirksamkeit verschieden

sind. Zu ihnen gehört das Pepsin, welches nur bei einer gewissen Säurekonzentration die Proteine angreift und dessen Wirkung sich auf die Abspaltung größerer Teile des Proteinmoleküls (der Albumosen und Peptone) beschränkt. Hierzu gehört die Gruppe der tryptischen Fermente, welche das Protein nicht nur in die Albumosen und Peptone, sondern weiterhin in Polypeptide und diese letzteren größtenteils in die einzelnen Bausteine zerlegen.

Enzymatische Lösung einer Stickstoff-Bindung.

So zerfällt das Alanylglycin unter der Einwirkung des im Pankreassaft enthaltenen Trypsins nach folgendem Schema:

$$CH_3 . CHNH_2 . CO . NH . CH_2 . COOH + H_2O =$$

Alanylglycin

$$CH_3CH . NH_2 . COOH + NH_2CH_2COOH.$$

Alanin Glykokoll

Dies Beispiel ist zugleich imstande zu zeigen, in welchem Maße das Ferment einer bestimmten Funktion angepaßt ist, denn die isomere Verbindung, in welcher das Glycyl als Acyl auftritt, das Glycylalanin, wird von diesem Trypsin nicht angegriffen.

In ähnlicher Weise wirkt die Arginase, welche nach der folgenden Formel eine Zersetzung des Arginins herbeiführt:

$$NH_2 . CNH . NH . C_3H_6 . CHNH_2 . COOH + H_2O =$$

(Arginin)

$$CO(NH_2)_2 + NH_2 . C_3H_6 . CHNH_2 . COOH$$

(Harnstoff) (Diamidovaleriansäure)

Zu den Proteolysen scheint auch die Einwirkung des Labferments auf Casein zu gehören. Hierbei bildet sich das Paracasein, welches durch Kalk in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird.

Auch Amidogruppen werden unter Bildung von Ammoniak abgespalten. Von den mannigfachen Zersetzungen, welche auf diese Weise herbeigeführt werden, sei die des Harnstoffs genannt, die wir bereits früher erwähnt haben. Ähnliche Prozesse können zur Umwandlung der Amidosäuren oder der Purinderivate führen.

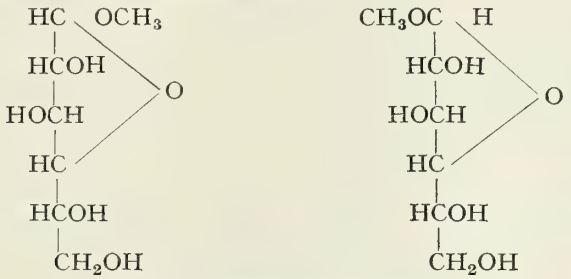
Lösung einer Sauerstoff-bindung.

Diesen fermentativen Einwirkungen stehen andere gegenüber, welche die Fette in Glycerin und Fettsäuren spalten, fernerhin solche, die Glykoside, Doppelzucker und Polysaccharide zerlegen. Sie lösen die Verbindung, welche durch ein Sauerstoffatom bewirkt wird, und können demgemäß als „oxylytische" Fermente bezeichnet werden.

„Spezifische" Wirkung der Fermente.

Je weiter die Kenntnis dieser Fermentwirkungen vorgedrungen ist, um so deutlicher tritt die spezifische Wirkung derselben hervor. Dies zeigt sich nicht nur in den Fällen, wo geringe Verschiedenheiten der Konstitution obwalten, sondern auch die Konfiguration der Moleküle, d. h. Verschiedenheiten, welche nur dadurch verständlich gemacht werden, daß man sich die Atome im dreidimensionalen Raum angeordnet vorstellt, sind maßgebend für ihre Angreifbarkeit durch dieses oder jenes Ferment. Diese Erscheinung gehört einer bedeutungsvollen Reihe von Vorgängen an, die wir weiter unten noch zu besprechen haben.

Als ein einfaches Beispiel für einen derartigen Vorgang wählen wir die von Emil Fischer studierte Zerlegung der beiden Methylglykoside, welche beide aus Methylalkohol und Glykose künstlich zusammengefügt sind und durch Fermente wieder in diese Bestandteile zerlegt werden. Ihre Zusammensetzung läßt sich durch folgende Formeln darstellen:



α- und β-Methylglykosid

Das eine Ferment (Emulsin) greift nur die eine Modifikation, das andere (Hefeenzym) nur das zweite Glykosid an.

Wie wir oben gesehen haben, entstehen durch die Vereinigung der einfachen Zuckerarten Verbindungen, die aus zwei oder drei oder mehreren durch ein Sauerstoffatom vereinigten Bausteinen zusammengesetzt sind. In ihnen sind die reaktionsfähigen Gruppen der Moleküle zum Teil gebunden, und das Ganze ist weniger beweglich und einer Zersetzung weniger zugänglich.

Weiterhin haben wir oben erwähnt, daß sowohl Kohlehydrate wie Proteine aus solchen Ruheformen wieder mobilisiert werden, indem sie wieder in die einzelnen Bausteine aufgelöst werden. Derartige Prozesse werden durch Fermente vollzogen, und auch hier zeigt sich, daß die Wirkung der einzelnen Fermente aufs schärfste an die chemische Konstitution des Substrats gebunden ist. So z. B. ergab sich, daß die Maltose, welche aus zwei Glykosemolekülen zusammengesetzt ist, zu ihrer Zerlegung eines anderen Fermentes bedarf, wie die Laktose, welche aus Glykose und Galaktose besteht; ein drittes Ferment ist nötig, um den aus Glykose und Fruktose bestehenden Rohrzucker zu zerlegen. Andersartig sind wiederum die Fermente, welche die Aufspaltung der Stärke und anderer höhermolekularer Polysaccharide bewirken.

Wir haben eben gesehen, daß das Studium der hydrolytischen Vorgänge, welche sich in den Organen der Tiere und Pflanzen vollziehen, dadurch eine sichere Grundlage erlangt hat, daß es gelungen ist, diese Prozesse auch *in vitro* zu verfolgen, indem man sie mit Hilfe des dem Organismus entnommenen Ferments in Gang brachte. Auf diese Weise ist es möglich geworden, diese physiologischen Vorgänge auf der Grundlage der Strukturchemie zu bearbeiten.

Oxydierende Fermente.

Die gleiche Art der Forschung bahnt sich auch für die Lehre von der physiologischen Oxydation allmählich an. Es ist möglich, aus lebenden Teilen, besonders aus Pflanzen Stoffe zu gewinnen, welche die Oxydation vermitteln und den Fermenten ähnlich sind. Auf der Wirkung derartiger fermentartiger Substanzen beruht die Bräunung, welche gewisse tierische Flüssigkeiten, z. B.

das Blut von Insekten, oder pflanzliche Teile, z. B. durchschnittene Früchte erleiden; auch für die Technik, z. B. für die Bereitung des japanischen Lacks sind diese Vorgänge verwertet worden. Ihr genaueres Studium hat ergeben, daß auch hier spezifische Wirkungen vorhanden sind. Eines dieser Fermente, die Tyrosinase, vermag das Tyrosin in wäßriger Lösung zu oxydieren, wohl in ähnlicher Weise, wie dies S. 397 angegeben ist, ein anderes, die Laccase, wirkt nicht auf Tyrosin und nicht oder nur schwach auf Monohydroxylbenzole, wohl aber auf solche Benzolderivate, welche zwei OH- oder NH_2-Gruppen in Para- oder Orthostellung im Benzolkern enthalten. In gewissen Fällen, nämlich bei der Zersetzung des Pyrogallols durch Laccase tritt die Analogie mit den Respirationsvorgängen auch darin deutlich hervor, daß Sauerstoff aus der Luft absorbiert und Kohlensäure gebildet wird. Auf die Wirkung anderer ähnlicher Fermente bezieht man bestimmte Oxydationsvorgänge, welche in tierischen Organen oder in Organextrakten zu beobachten sind, z. B. die Umwandlung von Aldehyden in Säuren, die Oxydation von Zucker, die Bildung von Harnsäure aus sauerstoffärmeren Purinderivaten.

Zymasen. In neuerer Zeit ist es auch möglich gewesen, eine Reihe anderer biochemischer Vorgänge, welche sich weder den Hydrolysen noch den Oxydationserscheinungen anreihen, in Lösungen zu untersuchen und auf Fermente zurückzuführen. Es sind dies die „Zymase"wirkungen. Zu ihnen gehört die Milchsäuregärung und die Alkoholgärung. Beide können durch Preßsäfte von Bakterien bzw. von Hefeorganismen hervorgerufen werden. An die Untersuchung dieser Vorgänge hat sich die Diskussion der Frage geknüpft, ob die Milchsäurebildung als die erste Phase der Alkoholgärung aufzufassen sei und ob die Zersetzung des Zuckers in den Organen des Tierkörpers nach dem Schema dieser Gärung verläuft.

Rätselhaft ist die physiologische Bedeutung der Katalase, eines Fermentes, welches Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und molekularen Sauerstoff zerlegt und welches in Tieren und Pflanzen allgemein verbreitet ist.

Katalyse. Die Vorstellungen über das Wesen der Fermentwirkungen sind von jeher beeinflußt worden durch die Beobachtung von gewissen Vorgängen, die außerhalb der Organismenwelt verlaufen, und von bestimmten Wirkungen anorganischer Stoffe, deren Ähnlichkeit mit den Fermentwirkungen schon den älteren Chemikern auffallen mußte. Berzelius betrachtete direkt die Einwirkung von Schwefelsäure und von Diastase auf Stärke als den gleichen Vorgang und ebenso die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin und durch Fibrin. Er bezeichnete diesen Prozeß als „Katalyse". Also auch die Fermente sind „Katalysatoren", d. h. Stoffe, welche die Katalyse hervorrufen. Nach der heutigen Anschauungsweise erblickt man die wesentlichste Eigentümlichkeit der Katalysatoren darin, daß sie chemische Reaktionen, welche für sich sehr langsam verlaufen, beschleunigen. Die Beschleunigung findet in der Weise statt, daß der Katalysator sich nicht oder doch nicht in stärkerem Maße an der Reaktion beteiligt oder daß die Beschleunigung vor sich geht, „ohne daß stets eine stöchiometrisch-äquivalente Beziehung der eventuell um-

gewandelten Menge des sogenannten Katalysators zu der Menge der anderen umgewandelten Substanzen, der sogenannten Substrate, besteht" (Bredig). Aus dieser Definition ergibt sich, daß der Begriff Katalysator ein sehr umfassender ist. Sogar der Zusatz eines Lösungsmittels kann als Beschleuniger einer Reaktion wirken, da chemische Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen.

Synthesen durch Fermente.

Verfolgt man auf Grund solcher Anschauungen die Wirkung der Katalysatoren im einzelnen, so zeigt sich eine große Verschiedenheit des Verlaufs. Einzelne Katalysatoren und einzelne Fermente führen die eingeleiteten Reaktionen im homogenen System nicht zu Ende, vielmehr verlangsamt sich die Reaktion allmählich mehr und mehr und zum Schluß bleibt sie völlig stehen oder die Geschwindigkeit wird unmeßbar gering. Dies kann durch verschiedene Umstände bedingt werden, z. B. dadurch, daß der Katalysator auf irgend eine Weise zum Verschwinden gebracht, etwa durch die Reaktionsprodukte unwirksam gemacht wird, oder auch dadurch, daß sich ein echtes chemisches Gleichgewicht zwischen den Ausgangsprodukten und den Endprodukten der Reaktion herstellt. Aus dem letzteren Fall ergeben sich einige sehr wichtige physiologische Schlußfolgerungen. Zunächst die Folgerung, daß es möglich sein muß, durch Entfernung der Reaktionsprodukte ein neues Gleichgewicht herzustellen und auf diese Weise die Reaktion zu Ende zu führen. Weiterhin ist zu beachten, daß das Gleichgewicht von beiden Seiten aus erreicht werden kann. Bringt man z. B. Äthylacetat und Wasser unter gewissen Bedingungen zusammen, so zerfällt durch Hydrolyse etwa ein Drittel des Äthylacetats in Alkohol und Essigsäure und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Äthylacetat, Wasser, Alkohol und Essigsäure her. Dasselbe Gleichgewicht, welches aus $^1/_3$ Mol Alkohol, $^1/_3$ Mol Essigsäure, $^2/_3$ Mol Äthylacetat und $^2/_3$ Mol Wasser besteht, wird aber auch durch die Einwirkung von Alkohol auf Essigsäure erreicht — im letzteren Fall ist der Prozeß also ein synthetischer geworden. Wenn nun derartige zu einem Gleichgewicht führende Prozesse durch Fermente in Gang gebracht werden, so ist die Möglichkeit gegeben, daß sich durch ihre Vermittlung in den lebenden Organen synthetische Vorgänge vollziehen und zwar in besonders erfolgreicher Weise dann, wenn durch stetige Entfernung gewisser angehäufter Reaktionsprodukte dafür gesorgt wird, daß das Gleichgewicht im Sinne einer möglichst weitgehenden Synthese verschoben wird.

In der Tat hat man Synthesen durch Fermente beobachtet und zwar im Bereich der Kohlehydrate und Glykoside, der Ester und speziell der Fette, auch bezüglich der Proteinstoffe liegen einzelne Angaben vor. Freilich ist man bei diesen Versuchen auf einzelne Tatsachen gestoßen, welche den theoretischen Erwartungen nicht vollständig entsprachen. Zum Beispiel hat sich gezeigt, daß die Maltose durch das vorhin genannte Ferment Maltase in zwei Moleküle Glykose zerlegt wird — andererseits hat man beobachtet, daß das gleiche Ferment die beiden Glykosemoleküle wieder zu einem Doppelzucker vereinigt. Dieser Doppelzucker ist aber nicht Maltose, sondern Isomaltose, welche sich wahrscheinlich stereochemisch von der Maltose unterscheidet. Die Isomaltose

wird nicht durch Maltase, wohl aber durch ein anderes Ferment, das Emulsin zerlegt. Läßt man nun letzteres auf Glykose wirken, so bildet sich durch die Vereinigung der beiden Glykosemoleküle nicht Isomaltose, sondern Maltose. Derartige Vorgänge bedürfen noch der Aufklärung, trotzdem steht das Prinzip der fermentativen Synthese fest. Wir haben hier eine von der theoretischen Chemie geforderte und durch das Experiment bestätigte Erscheinung vor uns, welche eine unabsehbare Bedeutung für die Aufbauprozesse im Tier- und Pflanzenkörper besitzt.

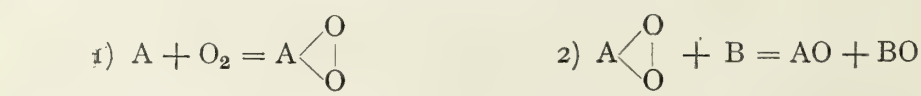
Theoretisches über die physiologische Oxydation. In ähnlicher Weise hat man durch theoretische Betrachtungen ein Verständnis zu gewinnen versucht für das Zustandekommen der physiologischen Oxydation und der die Oxydation vermittelnden Katalyse. Besonders zwei Fragen haben im Mittelpunkt der Diskussion gestanden: Wie ist es zu erklären, daß ein Körper, welcher sich selbst oxydiert, oft gleichzeitig die Oxydation eines zweiten Körpers hervorruft? Und fernerhin: Wie kommt es, daß in einem Fäulnisgemisch und ebenso unter Umständen im Körper der höheren Tiere bei Abwesenheit von Sauerstoff eine Reduktion, bei Gegenwart von Sauerstoff hingegen eine Oxydation beobachtet wird?

Anschauungen Hoppe-Seylers.

Eine Theorie, welche eine befriedigende Erklärung hierfür zu bieten schien, war die von Hoppe-Seyler. Die Lebensprozesse der Fäulnisorganismen, denen nach Hoppe-Seylers Ansicht diejenigen der höheren Tiere in Parallele zu stellen sind, bilden bei Abwesenheit von Sauerstoff Wasserstoff, es kann also unter diesen Umständen eine Reduktion vor sich gehen. Bei Gegenwart von Sauerstoff hingegen wird durch die sauerstoffbegierigen Substanzen oder die freien Wasserstoffatome das Molekül des atmosphärischen Sauerstoffs zerlegt. Indem die Wasserstoffatome das eine Sauerstoffatom aufnehmen, setzen sie das andere in Freiheit, und dieses ist imstande, die kräftigsten Oxydationen zu vollführen.

Ansichten Traubes.

Andere Forscher nehmen nach dem Vorgang von Traube die intermediäre Bildung von Hyperoxyden an. Die zu oxydierende Substanz fügt sich zunächst an ein ganzes Sauerstoffmolekül an. Auf diese Weise wird ein „Moloxyd" gebildet, welches in vielen Fällen den Charakter eines Hyperoxydes trägt. Durch diese Bindung ist die innere Festigkeit des Sauerstoffmoleküls gelockert und eines der beiden Sauerstoffatome kann sich dann aus dem ganzen System loslösen und zu Oxydationen verwandt werden, wie dies bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds geschieht. So kann der Sauerstoff durch die Vermittlung eines Körpers A, welcher den atmosphärischen Sauerstoff schneller aufnimmt (Autoxydator), auf einen Körper B, welcher den Sauerstoff langsamer oder überhaupt nicht von selbst aufnimmt (Acceptor) übertragen werden. Der Prozeß läßt sich nach folgendem Schema darstellen:



1) $A + O_2 = A\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$ 2) $A\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} + B = AO + BO$

Autoxydator Moloxyd Moloxyd Acceptor

Der zweite Teil der Reaktion kann auch in folgender Weise durch Oxydation einer weiteren Menge des Acceptors fortgesetzt werden:

$$AO + B = A + BO.$$

In diesem letzteren Falle wird der Autoxydator regeneriert und kann als „Katalysator" den Prozeß stetig von neuem in Gang bringen. Die Eigenart der bei diesen Reaktionen beteiligten Stoffe und die Gegenwart anderer Substanzen kann noch zahlreiche Variationen dieses Vorganges bewirken, die in den lebenden Teilen zur Geltung kommen.

Dreidimensionale Betrachtungsweise.

Beziehungen der Stereochemie zur Physiologie. Eine sehr wichtige Beziehung der theoretischen Chemie zur Physiologie hat sich durch die Entwicklung der Stereochemie hergestellt (vgl. Abschnitt IV). Man beobachtete, daß ein Teil der aus Tieren und Pflanzen dargestellten Verbindungen in mehreren Modifikationen von gleicher Zusammensetzung existieren, welche sich durch die in der Ebene des Papiers geschriebenen Formeln nicht erklären ließen. Van't Hoff und Le Bel brachten ein Verständnis für diese Erscheinungen, indem sie bei den Vorstellungen über die Lagerung der Atome die dritte Dimension des Raumes mit zu Hilfe nahmen. Wie die theoretische Chemie lehrt, ergeben sich bei einer solchen Betrachtung in bestimmten Fällen zwei Modelle der Atomgruppierung, welche sich zueinander verhalten wie das Spiegelbild zu dem gespiegelten Gegenstand. Diesen Modellen entsprechen zwei Substanzen von der gleichen Konstitution, aber verschiedener „Konfiguration". Sie unterscheiden sich voneinander durch ihr krystallographisches, physikalisches, chemisches und physiologisches Verhalten. Diese Unterschiede sind derartig, daß die Eigenschaften der einen Modifikation zum Teil denen der anderen entgegengesetzt sind; z. B. dreht die eine Modifikation in einer Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes ebensoweit nach rechts, wie die andere nach links dreht. Durch die Vereinigung gleicher Mengen beider Modifikationen kann eine dritte Form, „die racemische Form", entstehen, in der die Kompensation der Eigenschaften vorhanden ist, die also z. B. in ihrer Lösung optisch inaktiv ist.

Konfiguration biochemischer Produkte.

Nun zeigte sich, daß die durch Organismen erzeugten Substanzen, sofern bei ihnen überhaupt die Möglichkeit dieser Stereoisomerie vorliegt, fast immer in einer der beiden Modifikationen auftreten, daß hingegen bei der künstlichen Synthese gewöhnlich die Bedingungen für die Entstehung beider Modifikationen in gleicher Weise gegeben sind, daß also bei der künstlichen Synthese gewöhnlich ein racemisches Produkt entsteht. Zum Beispiel erscheinen die Proteinstoffe und ihre Bausteine, ferner die Kohlehydrate oder die Cholesterine stets in einer optisch-aktiven Modifikation in den Organismen, während die synthetisch dargestellten Amidosäuren zunächst inaktiv sind.

Demgemäß hat man aus dem Vorhandensein des optischen Drehungsvermögens einer organischen Substanz in gewissen Fällen den Schluß auf einen physiologischen Ursprung gezogen; z. B. hat man aus der optischen Aktivität der Bestandteile des natürlichen Erdöls geschlossen, daß diese die Überreste

tierischer oder pflanzlicher Gebilde von entsprechender Lagerung der Kohlenstoffatome sind.

Asymmetrische Spaltung durch Fermente.

Die spezifische Wirkung der Fermente, von der bereits früher die Rede war, hat sich in dem Verhalten zu diesen Isomeren deutlich offenbart. In vielen Fällen hat sich gezeigt, daß von zwei Stereoisomeren das eine für ein bestimmtes Ferment, oder für den Träger dieses Fermentes, den Gärungserreger, angreifbar ist, das andere nicht. So z. B. fand Pasteur bei seinen klassischen Untersuchungen über die isomeren Formen der Weinsäure, daß die Traubensäure, welche optisch inaktiv ist, da sie aus einer gleichen Zahl von Molekülen der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Weinsäure zusammengesetzt ist, durch die Wirkung niederer Organismen zur Hälfte zersetzt wird. Die Rechtsweinsäure wird aufgezehrt, die Linksweinsäure bleibt übrig. Die Zersetzung ist in diesem Falle eine „asymmetrische". Man hat nun später vielfach derartige asymmetrische Spaltungen durch Fermente beobachtet, und in gleichem Sinne wirken auch die Zersetzungsprozesse in den höheren Organismen zum Teil asymmetrisch. Als Beispiel sei das Verhalten des Arginins angeführt, dessen racemische Form durch die in tierischen Organen enthaltene Arginase asymmetrisch gespalten wird. Die eine Komponente, nämlich das in der Natur vorkommende rechtsdrehende Arginin, wird durch die Arginase in Harnstoff und Ornithin zerlegt, die andere hingegen nicht. Ähnliches läßt sich beobachten, wenn man einem Säugetier racemisches Leucin zuführt. Andererseits entstehen auch bei den durch Fermente vermittelten Synthesen optisch-aktive Formen.

Konfiguration und physiologische Wirkung.

Die stereochemische Verschiedenheit kann sich auch durch die Einwirkung auf den Organismus, z. B. auf die Sinnesorgane, bemerkbar machen. Das rechtsdrehende Asparagin besitzt einen süßen, das linksdrehende einen faden Geschmack, und umgekehrt verhält sich das Leucin in seinen beiden Stereoisomeren. Ähnliche Angaben existieren auch bezüglich des Geruchs. Diesen Wirkungen auf die Sinnesorgane sind die Giftwirkungen an die Seite zu stellen, die ebenfalls bei stereoisomeren Formen verschieden sein können. Solche Beobachtungen liegen beim Hyoscyamin, dessen racemisches Produkt das Atropin ist, ferner dem Nikotin, dem Adrenalin und anderen Stoffen vor.

Beziehungen einiger physikalisch-chemischer Ergebnisse zur Physiologie. In den letzten Dezennien sind aus dem Grenzgebiete der Physik und Chemie Anregungen für physiologische Untersuchungen ausgegangen, die zahlreiche Forscher beschäftigt haben und die zum Teil zu einer neuen Betrachtungsweise bekannter Tatsachen, zum Teil auch zu völlig neuen Ergebnissen geführt haben. Ein großer Teil dieser Arbeiten steht mit den Anschauungen über das Wesen der Lösungen und mit der besonders von Svante Arrhenius entwickelten Theorie der elektrolytischen Dissoziation in engem Zusammenhang.

Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Methoden zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration haben vielfache Anwendung zur Untersuchung biochemischer Verhältnisse gefunden. Für diese Zwecke dient nicht nur die elektrometrische Methode, sondern auch

ein colorimetrisches, von S. P. L. Sörensen ausgearbeitetes Verfahren, welches auf manche physiologische Objekte leicht anwendbar ist.

Es zeigte sich, daß dem tierischen Organismus ein Regulationsmechanismus zu Gebote steht, vermöge dessen er die Wasserstoffionenkonzentration der Körperflüssigkeiten auf einer bestimmten Höhe erhält, und weiterhin, daß diese Konzentration den Ablauf biochemischer Vorgänge in ähnlicher Weise beherrscht, wie die Temperatur. Besonders deutlich ist dies bei enzymatischen Vorgängen, für die ein innerhalb enger Grenzen schwankendes Optimum der Wasserstoffionenkonzentration aufgestellt werden kann.

Kolloide Stoffe.

Auch die Kolloide und die besonderen Eigentümlichkeiten, welche sich an die im Dispersionsmittel fein verteilten Stoffe knüpfen, haben das Interesse auf sich gelenkt.

Semipermeable Membran.

Andere Beobachtungen bezogen sich auf den Austausch der Zelle mit den im umgebenden Medium gelösten Stoffen und auf das Eindringen derselben in das Protoplasma. Wenn die besondere Beschaffenheit der Membran das Eindringen nicht gestattet, wohl aber Wasser hindurchläßt, so kann sich bei einer bestimmten Konzentration der umgebenden Salzlösung eine Schrumpfung des Zellinhalts infolge der Wasserentziehung einstellen, bei einer anderen Konzentration hingegen eine Druckerhöhung im Inneren, verbunden mit Aufquellung des Inhalts. Solche Beobachtungen standen in engem Zusammenhang mit den Erscheinungen des Turgors und gewissen Bewegungen von Pflanzenzellen und ihre Untersuchung hat überhaupt den Anstoß zur Entwicklung der Lehre vom osmotischen Druck gegeben.

Weiterhin entstanden im Zusammenhang mit diesen Anschauungen Theorien über die Aufnahme der Stoffe in das Innere der Zelle. In gewissen Fällen glaubt man diese Aufnahme durch die Löslichkeit der aufzunehmenden Stoffe in einer die Membran der Zelle durchtränkenden „Lipoidsubstanz", d. h. einer Substanz von den Löslichkeitsverhältnissen der Fette oder höheren Alkohole oder Äther, erklären zu können, und diese Anschauungsweise hat sich innerhalb eines bestimmten Bereichs von Erscheinungen als recht fruchtbar erwiesen.

2. Beziehungen der Chemie zur speziellen Physiologie.

Wir haben die Beziehungen der Chemie zu der Lehre von der allgemeinen Physiologie in den Vordergrund unserer Betrachtungen gestellt, weil sich in ihnen das Wesen und die Bedeutung der Biochemie am klarsten erkennen läßt. Hier zeigt sich, daß die Biochemie berufen ist, die Grundphänomene des Lebens zu bearbeiten. Aus den allgemein biochemischen Untersuchungen haben sich aber auch Beziehungen der Chemie zu der Lehre von den besonderen Lebenserscheinungen der höheren Tiere und des Menschen entwickelt.

Bedeutung der Proteïnchemie für die Stoffwechsellehre.

Der Ausbau der Proteinchemie hat einen wesentlichen Einfluß auf die Lehre vom Stoffwechsel, von der Verdauung und Resorption des Menschen und der Säugetiere ausgeübt. Solange man keine Vorstellung von der Gestaltung des Proteinmoleküls hatte, konnten die intermediären Prozesse des Proteinstoffwechsels nicht Gegenstand der Untersuchung sein. Man begnügte sich mit der

Bilanz der Einnahmen und Ausgaben des Säugetierkörpers. „Das Eiweiß" wurde als ein unbekanntes mit merkwürdigen Eigenschaften begabtes Ganzes betrachtet, dem einzelne Forscher sogar einen lebenden und einen toten Zustand zuschrieben. Erst seitdem der eigentümliche Aufbau des Proteinmoleküls bekannt wurde, war man imstande, die Wirkungen des Eiweißes im Stoffwechsel als Wirkungen seiner Bausteine zu analysieren, festzustellen, welche von diesen Bausteinen sich gegenseitig ersetzen können, in welcher Beziehung das Nahrungseiweiß zum körpereigenen Eiweiß steht, welche Bedeutung für die Bildung und Umformung der Proteinstoffe der Auflösung durch die Verdauungssäfte zukommt.

Bedeutung der analytischen Chemie für die Stoffwechsellehre.

Die Stoffwechseluntersuchungen an den Säugetieren und ebenso die speziellen Untersuchungen, welche den Bestandteilen der Organe, ihren Funktionen und ihren Sekreten galten, wurden durch die Fortschritte der analytischen Chemie in weitgehendem Maße beeinflußt. Die Titriermethoden wurden speziell der Untersuchung des Harns und anderer Sekrete und Exkrete angepaßt, und besonders erfolgreich war die Methode Kjeldahls zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs, welche seit den achtziger Jahren des verflossenen Jahrhunderts allmählich an die Stelle der älteren Stickstoff- und Harnstoffbestimmungsmethoden trat und die Gewinnung größerer Untersuchungsreihen ermöglichte. Auch die Lehre vom physiologischen Gasaustausch verlangte schnell ausführbare Methoden, und so wurden die klassischen Methoden Bunsens allmählich umgearbeitet oder durch neue ersetzt. Daneben drang der Spektralapparat, das Polarimeter und später auch die kryoskopische Methode in die physiologischen Laboratorien ein. Mit der chemischen Betrachtungsweise der „Stoffwechselvorgänge" verband sich allmählich mehr und mehr eine dynamische, und das Calorimeter wird als Hilfsmittel des Physiologen heute nicht nur für die Bestimmung der Verbrennungswärme von Nahrungsstoffen, sondern in fein ausgearbeiteter Anordnung für die Untersuchung des Wärmehaushalts größerer dem Stoffwechselverbrauch unterworfener Tiere und auch des Menschen benutzt.

Chemie des Blutes und der Atmung.

Das Blut ist als ein flüssiges Organ, dessen Veränderungen auch während des Lebens zu studieren sind, der Untersuchung besonders leicht zugänglich gewesen. Nicht nur die chemische Zusammensetzung des Blutfarbstoffs, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit gewissen Farbstoffen des Pflanzenreichs und als Muttersubstanz anderer tierischer Farbstoffe ein besonderes Interesse darbietet, sondern vor allem die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs und das Gleichgewicht zwischen dem Oxyhämoglobin, dem Hämoglobin und dem Sauerstoff wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Lebhaft wird heute die Frage diskutiert, ob die Gesetze dieses Gleichgewichts genügen, um den Übergang des Sauerstoffs aus der Lungenluft in das Blut zu erklären, oder ob hierbei andere heute noch unbekannte Kräfte mitwirken — die gleiche Frage erhebt sich in bezug auf die Kohlensäure, die im Blut in verschiedenen Formen gebunden ist.

Osmotischer Druck der Körperflüssigkeiten von Meerestieren.

Von den vielen wichtigen Beobachtungen, die sich an die Chemie des Blutes geknüpft haben, sei nur eine erwähnt, weil sie den Einfluß physikalisch-

chemischer Anschauungen auf die Physiologie in besonders deutlicher Weise zeigt. Der im Blute verschiedener Tiere herrschende osmotische Druck, welcher im wesentlichen durch den Salzgehalt des Blutes bedingt und mit Hilfe der Gefrierpunkterniedrigung (Δ) gemessen wird, läßt einen Unterschied zwischen höheren und niederen Tieren erkennen, welcher an die Unterschiede der Wärmeregulation erinnert. Der osmotische Druck ist in den Körperflüssigkeiten wirbelloser Seetiere der gleiche wie in dem umgebenden Seewasser ($\Delta = 2,3^0$) und paßt sich dem des umgebenden Mediums leicht an. Bei den im Süßwasser lebenden Wirbellosen ist er hingegen gering und sinkt bis auf $\Delta = 0{,}2^0$. Auch bei den Selachiern ist der osmotische Druck des Blutes dem des Meerwassers gleich, die Teleostier hingegen besitzen in ihrem Blute eine viel geringere Salzkonzentration, hier ist $\Delta = 0{,}7 - 1{,}0^0$ und bei den im Meere lebenden Reptilien und Säugetieren ist $\Delta = 0{,}6 - 0{,}7^0$, also fast so niedrig wie bei den Landsäugetieren ($\Delta = 0{,}5$—$0{,}6^0$). Je höher ein Meerestier im zoologischen System steht, um so mehr ist es in bezug auf den osmotischen Druck seiner Körperflüssigkeiten vom umgebenden Medium unabhängig. Nach diesen Erfahrungen ist es gerechtfertigt, bei den höheren Tieren „osmoregulatorische" Vorrichtungen anzunehmen, welche in der aufsteigenden Tierreihe in ähnlicher Weise wie die „thermoregulatorischen" erworben sind.

Die chemischen Veränderungen, welche man am arbeitenden Muskel beobachtet hat, und die zahlreichen Versuche über die Quelle der Muskelkraft haben sich noch nicht zu einem einheitlichen Bilde zusammengefügt. Ebensowenig ist es bisher gelungen, für die Beurteilung der chemischen Vorgänge in den Drüsenzellen solche Gesichtspunkte aufzufinden, deren Erörterung für unsere Betrachtungen wesentlich ist. Wir übergehen daher diese Bestrebungen, um noch ein Forschungsgebiet zu erwähnen, welches in anschaulicher Weise die Rolle gewisser chemischer Gewebsprodukte erkennen läßt.

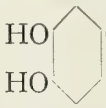
Hormone.

Vielfache Beobachtungen zeigen, daß eine ausgiebige Wechselwirkung zwischen den einzelnen Organen des tierischen Körpers besteht. Das Wachstum derselben erfolgt in gesetzmäßiger Weise, die Größe des einen Teils ist der des anderen angepaßt. Ein Organ vermag für ein anderes, welches etwa untüchtig geworden ist, einzutreten, der Zustand des einen kann für die Funktion eines anderen — ihm selbst ferngelegenen — maßgebend sein.

Man war früher gewohnt, das Nervensystem allein als den Sitz regulatorischer Vorgänge anzusehen, welche das Ebenmaß der Teile des Körpers hervorbringen und das zweckmäßige Ineinandergreifen der verschiedenen Organfunktionen vermitteln. Allmählich hat man aber erkannt, daß außer der Verbindung durch die Nerven noch ganz andere und zwar chemische Hilfsmittel benutzt werden, um diese Wechselwirkungen der Teile des Körpers herzustellen.

Für das Verständnis dieser Vorgänge sei an die besonderen Wirkungen gewisser Gifte erinnert. Das Pilocarpin ruft in erster Linie die Secretion gewisser Drüsen hervor, das Curare lähmt die motorischen Endapparate der Nerven, während das Strychnin die reflexübertragenden Apparate im Zentral-

nervensystem angreift. Diese Beispiele zeigen, daß ein im Körper verbreiteter Stoff, je nach seiner chemischen Konstitution bald dieses, bald jenes Organ beeinflussen kann. Nun hat sich ergeben, daß die Zellen des Tierkörpers selbst Stoffe erzeugen, die auf bestimmte Organe einwirken. Die Marksubstanz der Nebenniere enthält z. B. einen Stoff, welcher auf die Organe des tierischen Körpers so wirkt, als ob die Endapparate der sympathischen Nerven dieser Organe erregt oder erregbar gemacht würden, und es ist gelungen, die Konstitution dieses Stoffs, des „Adrenalins", als die linksdrehende Modifikation eines Benzolderivates von folgender Konstitution zu erkennen:



Das Adrenalin findet sich im Blut vor, und es kann nicht zweifelhaft sein, daß sein Einfluß sich auch unter normalen Verhältnissen geltend macht, daß es insbesondere auf den Tonus der Gefäßmuskulatur eine stetige Wirkung ausübt.

Man hat die Gewebsprodukte, welche in ähnlicher Weise die Organe miteinander in Verbindung setzen, als „Hormone" bezeichnet. Ihre Zahl und Mannigfaltigkeit läßt sich heute noch nicht übersehen. In manchen Organen, z. B. in der Schilddrüse lassen sich unter dem Mikroskop bestimmte, als „Kolloid" bezeichnete Massen erkennen, die in Hohlräumen der Drüse oder in anderen Fällen im Gewebe selbst liegen. Sie werden in die umgebenden Blut- und Lymphräume, oder beim Hirnanhang in den Mittelventrikel des Gehirns übergeführt und entfalten ihre Wirkung, indem sie sich im Säftestrom verbreiten. Ihre chemische Konstitution und ihre physiologischen Wirkungen lassen sich nur in wenigen Fällen so scharf definieren, wie beim Adrenalin. Ihr Einfluß kann sehr verschiedenartig sein — wir wissen z. B., daß durch die Wirkung von gewissen Hormonen die Secretion einzelner Verdauungsdrüsen hervorgerufen werden kann, daß durch andere und zwar aus der Pankreasdrüse stammende Stoffe der Kohlehydratstoffwechsel geregelt wird, daß wiederum andere im buccalen Teil des Hirnanhangs erzeugt werden, welche einen Einfluß auf das Wachstum bindegewebiger Teile ausüben, daß andere aus den Geschlechtsdrüsen hervorgehende Substanzen die Ausbildung der sekundären Geschlechtsmerkmale bedingen. Beobachtungen über die Entwicklung der Milchdrüsen haben gelehrt, daß in der Schwangerschaftsperiode in den Geweben der Frucht Stoffe entstehen, welche das Wachstum dieser Drüse wachrufen, während andere in den Organen gebildete Produkte auf den Muskeltonus, auf Nierentätigkeit und Herzbewegung wirken.

Die Aufsuchung dieser Hormone wird in manchen Fällen dadurch erschwert, daß gewisse Organe, die der oberflächlichen Betrachtung als einheitlich erscheinen, ineinandergewebte oder engverbundene verschiedenartige Drüsen sind. Dies ist bei der Pankreasdrüse, dem Hirnanhang, den Nebennieren der Fall. In anderen Fällen sind die hormonbildenden Organe klein und unscheinbar und deshalb der chemischen Untersuchung bisher schwer zugänglich gewesen, wie bei den Nebenschilddrüsen.

Auch ein so einfach konstituiertes Produkt des Stoffwechsels wie die Kohlensäure kann die Wirkung eines Hormons übernehmen. Die aus den Organen dem Blute zugeführte Kohlensäure regt denjenigen Teil des Zentralnervensystems, welcher den Antrieb zu den Atembewegungen erteilt, zur Tätigkeit an. Sinkt die Spannung der Kohlensäure im Blut unter eine gewisse Grenze, so hört dieser Antrieb auf, eine Steigerung der Blutkohlensäure bewirkt andererseits eine gesteigerte Erregung des die Atmung beherrschenden Teils des Zentralnervensystems, des „Atemzentrums". Somit wird die Atmung normalerweise durch die Spannung der Kohlensäure im Blut reguliert. Einige Beobachtungen lassen erkennen, daß verschiedene Prozesse dieser Art einander folgen können, indem die Secretbildung aus einem Gebiet in das andere übergreift, ähnlich wie bei nervösen Reflexen die Erregung aus einem Neurongebiet in das andere hinübergeführt wird. Die Secretion der Salzsäure im Magen ruft die Bildung eines Hormons, des „Secretins", in der Duodenalschleimhaut und dieses die Tätigkeit der Pankreasdrüse wach. Die chemischen Tätigkeiten der verschiedenen Zellen bilden also — anscheinend ohne Mitwirkung der Nerven — eine Kette von Vorgängen, die in ihrem Verlauf und ihrer Wirkung einem Reflexvorgang zu vergleichen sind.

Die Entdeckung dieser Beziehungen war den letzten Dezennien vorbehalten. Die aus ihr gezogenen Schlüsse stehen zum Teil noch nicht auf sicherer Grundlage, aber sie sind trotzdem in dieser kurzen Übersicht hervorgehoben, weil sie zeigen, welch bedeutende Förderung auch die spezielle Physiologie von der Einwirkung der Chemie zu erwarten hat. Die Reizphysiologie, welche solange als „Nervenphysiologie" und „Muskelphysiologie" im Mittelpunkt der physiologischen Bestrebungen gestanden hat, ist in ihrer Weiterentwicklung mehr und mehr von der Biochemie abhängig geworden. Die Entdeckung neuer Hormone und die chemische Aufklärung über dieselben hat für die Lehre von der Regulation der Lebensvorgänge eine ähnliche Bedeutung, wie die anatomische Feststellung des Nervenfaserverlaufs. Bei den Nerven ist es der anatomische Zusammenhang, bei den Hormonen die besondere chemische Konstitution, welche die spezielle Wirkung erklärt. Die durch Nerven übermittelten Befehle wirken deshalb auf einzelne besondere Organe, weil sie nur diesen übermittelt werden; die durch Hormone gegebenen Nachrichten sind zwar überall verbreitet, aber sie werden nur von einzelnen Organen aufgegriffen und verstanden. —

Literatur.

Die Literatur über die Beziehungen der Chemie zur Physiologie ist in den Werken und Zeitschriften aus dem Gebiete der Chemie, der Physiologie, der Histologie und der Zoologie zerstreut. Besonders wird man in den Lehrbüchern der Biochemie Gesichtspunkte für die Beurteilung dieser Fragen finden. Einige dieser Quellen mögen hier genannt sein.

Der heutige Stand der Biochemie wurde durch das Lehrbuch von Hoppe-Seyler inauguriert: „Felix Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie, in vier Teilen. Berlin 1881". Dasselbe ist nur in einer Auflage erschienen. Bis in die neueste Zeit fortgeführt sind die Auflagen des Lehrbuchs von Hammarsten: „Olof Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, siebente Auflage, Wiesbaden 1910", welches einen vollständigen Überblick über die neueren Ergebnisse der physiologischen Chemie gewährt. Dasselbe gilt von folgenden in neuerer Zeit erschienenen Lehrbüchern:

„Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie in zweiunddreißig Vorlesungen, Berlin und Wien, zweite Auflage, 1909."

„F. Bottazzi, Chimica Fisiologica, Milano," In dem Lehrbuch: „F. Röhmann, Biochemie, Berlin, 1908" ist die chemische Systematik der Darstellung zugrunde gelegt worden.

Ausführlichere Darstellungen finden sich im folgenden Sammelwerk: „Biochemisches Handlexikon, herausgegeben von E. Abderhalden, 7 Bände, Berlin 1911" und in „Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, herausgegeben von C. Oppenheimer, Jena 1910, 4 Bände." In den beiden letzgenannten Werken sind die einzelnen Kapitel der Biochemie von verschiedenen Autoren bearbeitet worden.

Die Biochemie des Pflanzenreichs ist in dem Lehrbuch: „F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2 Bände, Jena 1905," bearbeitet worden. Zurzeit erscheint: „H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie, Braunschweig,"

Eine spezielle Bearbeitung der Proteinstoffe ist in: „O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, dritte Auflage, Braunschweig 1911" zu finden.

„F. Hoppe-Seylers Handbuch der physiologisch und pathologisch chemischen Analyse" (achte Auflage, Berlin 1909), brachte zuerst eine kritische auf eigener experimenteller Erfahrung begründete Zusammenstellung der auf den Tierkörpern bezüglichen analytischen Methoden. Die letzten Auflagen dieses klassischen Werkes sind von H. Thierfelder dem heutigen Stande der Methodik entsprechend umgearbeitet worden. Eine noch eingehendere Darstellung der Methoden ist in einem Sammelwerk enthalten: „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. Abderhalden, Berlin und Wien 1911, 5 Bände".

Als speziellere Werke sind zu nennen: „O. von Fürth, Probleme der physiologischen und pathologischen Chemie, Band I, Leipzig 1912."

„Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig 1910".

„O. von Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, Jena 1903".

„H. I. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre, Wiesbaden, 3 Bände."

„R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle, Leipzig 1911".

„Monographs on Biochemistry, edited by R. H. Aders Plimmer and F. G. Hopkins, London, Longmans, Green, and Co."

SIEBENTER ABSCHNITT.

BEZIEHUNGEN DER CHEMIE ZUM ACKERBAU.

Begonnen von O. Kellner.

Fortgeführt und beendet von H. Immendorff.

Einleitung.

Zweck und Ziel des Ackerbaues ist die Erzeugung organischer Substanz aus Bestandteilen der Luft und des Bodens. Diese Aufgabe wird praktisch nur von der grünen Pflanze gelöst. Eine künstliche synthetische Darstellung größerer Massen organischer Stoffe aus anorganischen erscheint zwar möglich, begegnet aber noch so vielen Hindernissen und Schwierigkeiten, daß bisher nur die Phantasie einiger Chemiker die Pflanzenwelt ihrer uralten Bedeutung für alles Leben auf der Erde zu entkleiden versucht hat.

Unser Gegenstand umfaßt den größten Teil des Gebietes, das man gemeiniglich mit dem Namen Agrikulturchemie zu bezeichnen pflegt. Dieser Name kennzeichnet unsere Wissenschaft nur insofern, als wir die Chemie und ihre Arbeitsmethoden als eine ihrer wichtigsten oder vielmehr als ihre wichtigste Grundlage zu betrachten haben. Selbstverständlich kann die Chemie auf einem so weiten und verwickelten Gebiete, wie es die Erzeugung organischer Substanz mit Hilfe der Kulturpflanzen ist, nicht als Alleinherrscherin auftreten. Zur Erklärung der uns entgegentretenden Erscheinungen werden wir häufig hinüberzugreifen haben auf Gebiete der Physik, der Botanik, der Mineralogie, Geologie, der Bakteriologie u. a. Bei allen Betrachtungen aber wird die Chemie die Grundlage bilden. Man hat es seltsamerweise versucht, der Agrikulturchemie den Charakter als selbständiger Wissenschaft abzusprechen, weil sie zuviel Anlehnung an andere Wissenschaften suchen müsse. Mit genau demselben Rechte müßte man nicht allein den übrigen Zweigen der angewandten Chemie, der physiologischen, technischen, pharmazeutischen, Nahrungsmittelchemie u. a. die Selbständigkeit absprechen, sondern fast alle als selbständig anerkannten Teile der heutigen Naturwissenschaft würden demselben Schicksal anheimfallen.

Die Pflanzenernährungslehre, soweit sie die reichliche und einträgliche Erzeugung von organischer Substanz auf Grund wissenschaftlicher Tatsachen ins Auge faßt, ist der Teil der Agrikulturchemie, der uns zunächst beschäftigen soll. Sie ist ein Kind des 19. Jahrhunderts. Die Einleitung soll nun ein weniger erschöpfendes als anschauliches Bild von der Entwicklung dieser Wissenschaft geben, sie soll einige Streiflichter auf hervorragende Punkte werfen und damit zugleich das Gebiet kennzeichnen, das wir durchwandern wollen.

Der Weg wurde unserer stark ins Praktische hinüberneigenden Wissenschaft von der Ernährung der Kulturgewächse durch experimentell-physiologische (botanisch-chemische) Arbeiten geebnet, von denen die wichtigsten in das letzte Viertel des 18. und in den Anfang des 19. Jahrhunderts fallen. Es sind das die Arbeiten von Priestley, Sennebier, Ingen-Houß und ganz besonders von Th. de Saussure, die zeigten, daß die grünen Pflanzen die Kohlensäure der Luft aufnehmen und unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in organische Substanz umwandeln können. Der erste, der auf Grund dieser und anderer exakten Forschungen eine „Agrikulturchemie" schrieb, war Humphry Davy (1813).

Bei den Hauptvertretern der rationellen Landwirtschaft — die aber damals auf reine Empirie sich gründete — fanden diese neuen Ideen am Anfang des 19. Jahrhunderts keinen Eingang. Es kann das jedoch um so weniger wunderbar erscheinen, als zu jener Zeit selbst viele Pflanzenphysiologen, und unter ihnen sogar Th. de Saussure selbst, sich nicht ausschließlich zu ihnen bekennen konnten oder wollten. So sehen wir denn, daß die noch heute mit größter Hochachtung genannten Vertreter einer nüchternen, aber gesunden und weisen Empirie, an deren Spitze Thaer steht, noch immer die Reste von Organismen, die zum Teil durch die Ernterückstände dem Boden verblieben, zum Teil ihm in Form von Stallmist, von menschlichen Exkrementen, von Gründünger und ähnlichem zugeführt werden — also mit anderen Worten die Humussubstanzen des Ackerbodens — als Nahrung der Kulturpflanzen ansehen. Die Gegenwart des Humus galt als erste und wichtigste Bedingung der Fruchtbarkeit eines Bodens.

Mit diesen Anschauungen räumte J. Liebig gründlich auf, und sein epochemachendes, 1840 zuerst erschienenes Werk: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" bildet den Ausgangspunkt eines neuen Abschnittes der Landwirtschaftswissenschaft. Fast gleichzeitig mit Liebig verkündete Boussingault in Frankreich ähnliche Anschauungen. Mit seinem oben genannten Buche ist Liebig der Begründer zweier Wissenschaften, der Agrikulturchemie und der modernen Physiologie geworden. Wir wollen beim Andenken dieses Mannes einige Zeit verweilen, weil er die Keime zu fast allem legte, was wir weiterhin behandeln werden, wobei noch einmal betont werden soll, daß es sich nicht um erschöpfende Schilderungen handeln kann.

Es ist eigentlich selbstverständlich, daß Liebig, obgleich es so scheinen konnte, nicht meteorartig auftauchte und das dunkle Gebiet mit völlig eigenem Lichte erfüllte. Liebig fußte auf den Arbeiten der schon genannten Pflanzenphysiologen, er hatte Vorgänger, die ähnliches wie er dachten und erstrebten, so zum Beispiel den von ihm selbst arg verkannten Sprengel; aber einen Vorgänger, der so wie er die Hauptsachen von dem Nebensächlichen zu unterscheiden und die Tragweite bestimmter Forschungsergebnisse zu erkennen vermochte, der wie er mit der Fackel der Erkenntnis die Tiefen des Labyrinthes zu erleuchten verstand, so daß viele, die einen Blick bei dieser Beleuchtung

hineingeworfen hatten, selbsttätig weiter und immer weiter vorzudringen versuchten, hatte Liebig nicht.

Gestützt auf seine, mit Hilfe möglichst exakter naturwissenschaftlicher Grundlagen gewonnenen Anschauungen über die Kreisläufe der Stoffe in der Natur lehrte Liebig, daß neben der Assimilation der Kohlensäure der Luft durch die grünen Pflanzen die Aufnahme von Ammoniak und bestimmten Mineralsalzen in wäßriger Lösung aus dem Boden durch die Wurzeln als wichtige Faktoren bei der Pflanzenernährung und der Hervorbringung der organischen Substanz zu betrachten seien. Da die Luft in ihrer Zusammensetzung vom Landwirt nicht wesentlich beeinflußt werden kann, legte er ganz besonderen Nachdruck auf die Mineralsalze als Nährstoffe der Pflanzen und erfuhr dabei energischen Widerspruch von seiten der Praxis und auch von Vertretern der Theorie; es seien nur Lawes und Gilbert und E. Wolff genannt. Unter den an der Erörterung dieser Fragen Teilnehmenden bildeten sich geradezu zwei Lager. Gegenüber den „Mineralstöfflern" den Anhängern Liebigs, standen die „Stickstöffler", die den Ackerboden an Mineralstoffen nahezu für unerschöpflich hielten und den Ertrag der Felder als hauptsächlich abhängig von dem Vorhandensein oder der Zufuhr stickstoffhaltiger Stoffe ansahen. Zwischen diesen zwei Lagern schwankte das Kriegsglück hin und her; zum Schlusse, als Liebigs Anschauungen durch die Arbeiten von Wiegmann und Polstorff, Salm-Horstmar, Knop, Stohmann, Boussingault, Nobbe und anderen feste Stützen gefunden hatten, schien der Sieg ganz Liebig zugefallen zu sein, zu welchem Resultate seine glänzende Dialektik nicht zum mindesten beigetragen hatte.

So sehr wir heute einen großen Teil der Grundanschauungen Liebigs über die Bedeutung der mineralischen Nährstoffe der Pflanzen, so besonders der Phosphorsäure, des Kalis, des Kalkes u. a. als richtig anerkennen müssen, — so sehr wir auch von der Wichtigkeit dieser Stoffe für die Düngung der Kulturpflanzen überzeugt sind, — so entfernen wir uns doch in vielem von seinen Lehrsätzen, und zwar sind manche für Liebig geradezu unantastbare Lehrmeinungen, die er auf das schärfste und oft rücksichtsloseste vertreten hat, für uns völlig überwundene Standpunkte, Episoden in der fortschreitenden Wissenschaft geworden.

Als eine der hierhergehörigen wichtigsten und durch den langen und erbitterten Streit, der sich daran knüpfte, bekanntesten Thesen Liebigs soll die über die Stickstoffernährung der Kulturpflanzen hervorgehoben werden: Liebig hatte in den Jahren 1840 bis 1842, also zu der Zeit als die ersten Auflagen seines bahnbrechenden Werkes erschienen, die Meinung gehegt und vertreten, daß die natürlichen Quellen, die den Pflanzen den ihnen nötigen Stickstoff liefern, für die Kulturpflanzen nicht genügend ergiebig seien. Eine Reihe von Beobachtungen, sowie fortgesetztes Nachdenken zeigten ihm aber, wie er selbst schreibt, daß diese Ansicht nicht richtig sein könne. Zu diesen Beobachtungen gehören in erster Linie die damals neuen, in Liebigs Laboratorium gewonnenen Untersuchungsergebnisse zahlreicher Bodenarten. Durch diese Analysen war

festgestellt worden, daß der unfruchtbarste Sandboden bis zu einer Tiefe von nur 10 Zoll über hundertmal und daß fruchtbare Ackererden fünfhundert bis tausendmal mehr Stickstoff enthalten, als die vollste Weizenernte nötig hat und bei der reichlichsten Düngung zugeführt erhält. Ferner gehört zu diesen Beobachtungen die schon lange bekannte Tatsache, daß die Hülsenfrüchte, zum Beispiel Lupinen, Erbsen, Bohnen, Klee, zwei- bis dreimal soviel Stickstoff in der Erntemasse enthalten als die Cerealien und doch ohne jede Stickstoffdüngung oft auf ärmstem Boden auf das üppigste zu gedeihen vermögen. Daß ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen von Kulturpflanzen bestehe, konnte Liebig auf Grund scheinbar einwandfreier Versuche Boussingaults mit vielem Recht leugnen. Auf Grund dieser und anderer Erwägungen verfocht Liebig nach 1842 auf das hartnäckigste die Ansicht, daß der Stickstoff den Kulturpflanzen durch die natürlichen Quellen in ausreichendem Maße zur Verfügung gestellt werde.

Wir haben heute diesen Standpunkt völlig verlassen. Mit aller Sicherheit ist erkannt worden, daß die oft sehr bedeutenden Vorräte des Bodens an Stickstoffverbindungen zumeist nicht in der Lage sind, den kurzlebigen Kulturgewächsen ausreichende Mengen von aufnehmbaren Stickstoffverbindungen zur Verfügung zu stellen, und daß hierzu auch bei weitem nicht die Stickstoffverbindungen der Atmosphäre ausreichen. Wir haben ferner durch die mustergültigen Untersuchungen Hellriegels den großen Unterschied kennen gelernt, der in der Stickstoffernährung der Leguminosen und der Cerealien obwaltet — und durch zahlreiche Untersuchungen von Agrikulturchemikern und Landwirten haben wir diese Unterschiede in der Praxis der Landwirtschaft richtig und nutzbringend berücksichtigen gelernt.

Es ist nun nicht weiter verwunderlich, daß selbst dem genialsten und erfindungsreichsten Baumeister bei einem so großen und verwickelten Neubau, wie die Agrikulturchemie es war, an etlichen Stellen das geeignete und zuverlässige Material für die Fundamente ausgehen mußte — und doch müssen wir sagen, Liebig hat so guten Grund gelegt, daß die schadhaften Stellen ausgebessert oder neu angelegt werden konnten, ohne daß das Ganze viel von dem Stempel seines Geistes verloren hätte.

Liebig hat in unserer Wissenschaft gewirkt wie keiner vor ihm gewirkt hat und wie sicherlich wenige nach ihm wirken werden. Er ließ sich selbst nicht nur durch die Fülle der auf ihn einströmenden Tatsachen anregen, sondern er teilte diese Anregungen auch den Nahestehenden wie den räumlich Entferntesten in nie dagewesener Weise mit. Dadurch, daß er Widerspruch hervorrief, hervorrufen mußte mit seinen Sätzen — und diesen Widerspruch auf das eifrigste und anregendste, häufig allerdings auch auf das schonungsloseste, bekämpfte, rief er eine große Anzahl von hervorragenden Männern an die Arbeit, für oder wider! Wir können behaupten, daß wir ohne Liebig in der verhältnismäßig kurzen Zeit von 1840 bis heute schwerlich so weit gekommen wären, wie wir gekommen sind.

Bereits durch Liebig, durch seine Schüler und durch seine Gegner ist in der Mitte des verflossenen Jahrhunderts eine Reihe der wichtigsten Fragen der Pflanzenernährung, soweit sie für den Landwirt von Bedeutung erscheinen, bearbeitet worden. Es ist durch diese Arbeiten der Agrikulturchemiker auch die Pflanzenphysiologie ganz wesentlich gefördert worden.

An das schon von Liebig klar erkannte und ausgesprochene Gesetz vom Minimum wollen wir anknüpfen, um einen Ausblick auf einige der Arbeiten der neueren Zeit zu gewinnen. Dieses Gesetz, das zu allen Zeiten die Erzeugung von Erntemasse und jede auf wissenschaftliche Überlegung gegründete Düngungsmaßnahme, also den Feldbau überhaupt beherrscht hat und beherrschen wird, besagt nach Liebig, daß der Ertrag einer Kulturpflanze abhängig ist von dem notwendigen Bestandteil des Pflanzenkörpers, also von dem Pflanzennährstoff, der während der eigentlichen Entwicklung der Pflanze in geringster Menge zur Verfügung steht. Es ist hierbei gleichgültig, ob alle übrigen Nährstoffe ausreichend oder gar im Übermaß der Pflanze dargeboten werden. Wir beschränken heute das Gesetz des Minimums nicht auf die Nährstoffe, sondern dürfen behaupten, daß der Ertrag der Kulturpflanzen abhängig ist von dem für das Pflanzenleben wichtigen Faktor, der in geringstem Maße vorhanden ist; es kommen somit nicht allein die Nährstoffe der Pflanzen in Betracht, sondern auch die klimatischen Verhältnisse (Licht, Wärme), die physikalischen Eigenschaften des Bodens und anderes mehr. Und nicht allein für die Kulturpflanzen hat dieses Gesetz Gültigkeit, auch die wilde Pflanzenwelt ist abhängig vom Minimum. Auf einem gegebenen Gebiet üben stets die Pflanzen die Oberherrschaft aus, die aus eigener Kraft oder durch Beihilfe anderer Lebewesen das vorhandene Minimum am besten zu ertragen oder auszunutzen imstande sind.

Es ist bekannt, daß ein Feld, auf dem ohne künstliche Düngung mehrere Jahre hintereinander die gleiche Kulturpflanze angebaut wird, nach gewisser Zeit, die verschieden lang sein kann, für diese Pflanze unfruchtbar wird. Oft wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Feld Weizen, aber keine Bohnen trägt, daß ein anderes gute Ernten von Rüben oder Kartoffeln, aber keinen Klee bringt, daß ein drittes Lupinen oder Serradella in üppigster Fülle hervorzubringen imstande ist, während sich bei anderen Kulturpflanzen nur Mißwachs zeigt. — In allen diesen Fällen, in denen man früher von Müdigkeit des Bodens oder des Feldes sprach, haben wir es mit Erscheinungen zu tun, die auf dem Entstehen oder Vorhandensein eines Nährstoffminimums beruhen. Es ist das Verdienst der Forschung von Liebig an, hier volle Klarheit geschaffen zu haben.

Aber nicht allein die Erkenntnis dieser Tatsachen hat die agrikulturchemische Wissenschaft gefördert, sie hat auch gelehrt, auf welche Weise derartigen Mängeln der Äcker abgeholfen werden muß, wenn die Erträge lohnende bleiben sollen. Nachdem Liebig auf die Notwendigkeit hingewiesen hatte, dem Boden an Mineralstoffen zurückzugeben, was man ihm durch die Ernten entzogen hat, daß man andernfalls auf die Dauer Raubbau treibe, der sich im Nach-

lassen der Ertragsfähigkeit bitter rächen müsse, wurde das Ammoniakwasser der Gasanstalten und Kokereien — das lange als lästiges Nebenerzeugnis fast unbeachtet geblieben war — ein wichtiger Stickstoffspender für die Landwirtschaft. Auf die Mahnung Liebigs hin, die durch Analysen und später auch durch Kulturversuche ihre Stütze fand, begann die Herstellung künstlicher Dünger. In Staßfurt wurden die bis zum Jahre 1860 beiseite geräumten, über dem damals wertvolleren Steinsalz lagernden Kalisalze fast plötzlich zu einem überaus wichtigen Naturerzeugnis, das in allen Teilen der Welt der Landwirtschaft zugute kommt. Diese früher geschmähten Abraumsalze sind jetzt bekanntlich ein Reichtum unseres Landes, um den es beneidet wird — eben weil man erfahren hat, daß durch sie die Landeskultur einer sehr beträchtlichen Steigerung fähig ist. — Guano, Knochen und Mineralphosphate werden in Massen aufgeschlossen und als Superphosphate dem Boden zugeführt; Chilisalpeter und schwefelsaures Ammoniak liefern der ackerbautreibenden Landwirtschaft den Stickstoff, der auch zum Teil durch Unterpflügen von Lupinen und anderen Papilionazeen durch Vermittlung mikroskopisch kleiner Organismen direkt aus der Luft den übrigen Kulturpflanzen zugänglich gemacht wird. Daß neuerdings auch die chemische Industrie an die Verarbeitung von Luftstickstoff herangetreten ist und bereits im Kalksalpeter und Kalkstickstoff marktfähige Stickstoffnahrung in Massen darstellt, sei noch nebenher erwähnt.

In dieser Weise gab die Forschung, die das Gesetz des Minimums kennen lehrte, auch sofort der ausübenden Landwirtschaft die Mittel an die Hand, solche vorhandenen Minima zu beseitigen, oder besser, es überhaupt nicht zur Bildung eines Nährstoffminimums im Acker kommen zu lassen.

Die Pflanzenernährungslehre und die Düngerlehre unserer Tage, so wohl ausgebaut und begründet sie auf den ersten Blick zu sein scheinen, abgeschlossen sind sie keineswegs. Jedenfalls zeigen aber alle Errungenschaften auf diesen Gebieten, daß die Wissenschaft und vor allem die chemische Wissenschaft sich seit 1840 mit außerordentlichem Erfolg in den Dienst der Landwirtschaft gestellt hat. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist sie die geistige Urheberin der Kunstdünger- und Gründüngerwirtschaft wie sie zurzeit ausgeübt wird; sie hat die Landwirtschaft aus den Fesseln des Raubbaues befreit und sie in die Lage gesetzt der Bodenverarmung entgegenzuwirken und dem Gesetze der stofflichen Wiedererstattung so weit wie nötig Rechnung zu tragen.

Die Tatsache, daß allein die grüne Pflanze als Erzeugerin der organischen Substanz in Betracht kommt, also die richtige Ernährung der für diesen Zweck angebauten Kulturpflanzen ausschlaggebend ist, und ferner die Beziehungen der Erzeugung der organischen Substanz zu dem Stoffgehalt der Luft und des Bodens führen uns ganz ungezwungen zu folgender Gliederung des Stoffes:

I. Die Atmosphäre.
II. Der Boden.
III. Die Ernährung der Kulturpflanzen.
IV. Die Düngung der Kulturpflanzen.

I. Die Atmosphäre. Die gasförmige Hülle unserer Erde, die Atmosphäre, steht in innigster Beziehung zu den Lebensvorgängen der Pflanzen und Tiere. Der ganze chemische Bestand dieser Lufthülle und ihre Wärmeverhältnisse sind unmittelbar oder mittelbar von hoher Bedeutung für die in ihr und von ihr lebenden Wesen, vor allem auch für die Kulturgewächse. Atmosphäre.

Die für unsere Betrachtung wesentlichsten Stoffe umfassen, wenn wir von den geringen Argonmengen und den Spuren anderer zum Teil erst in neuerer Zeit aufgefundener, gasförmiger Elemente absehen, alle Bestandteile der Atmosphäre; sowohl der Stickstoff wie der Sauerstoff, wie die Kohlensäure und der Wasserdampf spielen eine große Rolle im Pflanzenleben, ja selbst die kleinen Mengen von Stickstoffverbindungen in der Luft sind nicht ohne Bedeutung. Alle diese Luftbestandteile sind Baustoffe der Pflanzenwelt, also auch der Kulturgewächse. Der Sauerstoffgehalt der Luft, der chemisch tätigste Stoff auf der Erde, der erst ein Tierleben ermöglicht, ist ein Erzeugnis der grünen Pflanze, und Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf werden aus dem verbrennlichen Teile der Pflanzen wie der Tiere gebildet, wenn sie durch Feuer gewaltsam zerstört werden oder wenn sie der langsamen Verbrennung, die die Natur vornimmt, der Verwesung, anheimfallen*).

Aus diesen Zusammenhängen ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Hauptbestandteile der Kulturpflanzen, die bei der Verbrennung scheinbar verschwinden, aus der Luft stammen und nach ihrem Absterben wieder in die Luft zurückkehren. Die Natur arbeitet immer wieder mit demselben Stoffvorrat, von dem sie allerdings ihre Abstriche macht, zum Teil aber, bis heute wenigstens, auch Neues, bisher Unbenutztes hinzufügt. Es ist hier nicht der Ort näher auf diese sehr interessanten Kreisläufe der Stoffe einzugehen.

Von den in den Lebensräumen der Pflanzenwelt, die in der luftförmigen Hülle unseres Planeten, im Boden und in den Gewässern, den süßen sowohl wie den salzigen zu suchen sind, vorkommenden Gasen, sind für die Kulturpflanzen in erster Linie die Bestandteile der eigentlichen Gashülle wichtig. Sie besteht annähernd aus 79 Volumen Stickstoff und 21 Volumen Sauerstoff, enthält aber auch durchschnittlich 0,85 Volumen Wasserdampf und 0,03 Volumen Kohlensäure (CO_2). Obgleich gesetzmäßige und örtlich bedingte Änderungen der Dichte und Menge der einzelnen Bestandteile in verschiedenen Meereshöhen und an verschiedenen Orten vorhanden sind, spielen sie doch für die Kulturpflanzen keine Rolle, so daß die Verhältnisse in der Lufthülle für die Kulturpflanzen überall als gleich angenommen werden können. Diese Gleichheit bleibt dauernd erhalten, da die Diffusionsvorgänge und die lebhaften Strömungen der Luft örtlich entstehende Ungleichmäßigkeiten mit großer Geschwindigkeit beseitigen.

Es soll nicht näher untersucht werden, ob dieser chemische Bestand der Luft im günstigsten Verhältnis zu den Bedürfnissen und der Aufnahmefähigkeit der Kulturpflanzen steht. Als feststehend kann gelten, daß ein höherer

*) Der Stickstoff nimmt bei der Verwesung zum größten Teil nicht elementare Form an, geht aber in einfache anorganische Verbindungen über.

Gehalt an Kohlensäure wesentlich günstigere Lebensbedingungen für die Kulturpflanzen schaffen würde und daß ferner ein erheblich höherer Gehalt der Luft an Stickstoffverbindungen — Ammoniak und Salpetersäure kommen in sehr geringen Mengen darin vor — für den Pflanzen bauenden Landwirt sehr wünschenswert erscheinen müßte. Da es aber im allgemeinen ausgeschlossen ist, an der Zusammensetzung der Luft zugunsten der Kulturgewächse etwas zu ändern, sei davon Abstand genommen zu schildern, welches die günstigere und günstigste Zusammensetzung der Luft sein würde. Auf etliche Punkte von Wichtigkeit zurückzukommen, werden die folgenden Abschnitte ausreichende Gelegenheit bieten.

Entstehung und allgemeine Eigenschaften des Bodens.

II. Der Boden. Der Träger der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen und zugleich der Behälter, aus dem sie ihren Bedarf an Wasser und mineralischen Nährstoffen schöpfen, ist der Boden. Hervorgegangen aus der Zertrümmerung und Verwitterung fester Gesteine, aber vielfach durch An- und Abschwemmung verändert, verschleppt oder vermischt, einerseits der löslichen Bestandteile durch Auslaugung mehr oder weniger vollständig beraubt, andererseits durch chemische Umsetzungen zwischen den eigenen Verwitterungsprodukten und denen aus fremden Gesteinen um neue Verbindungen bereichert, ist der Boden je nach seiner Entstehung ein sehr wechselndes Gebilde, das in seinem natürlichen Zustande den Kulturpflanzen bald günstige, bald ungünstige Entwicklungsbedingungen bietet. Erhöht wird diese Mannigfaltigkeit noch durch die Pflanzenwelt, die sich auf ihm ansiedelt und die durch ihre verwesenden Überreste den Charakter der Unterlage vollständig verändern kann.

Gewaltige Unterschiede treten uns daher entgegen, wenn wir zum Beispiel einen durch bloße Verwitterung aus Urgestein entstandenen Boden mit einem solchen vergleichen, der zwar gleichen Ursprungs ist, aber durch Abschwemmung seiner feinsten Teile beraubt wurde oder der vielleicht unter dem Einfluß besonderer Verhältnisse den Charakter eines Moorbodens angenommen hat.

Bestimmend auf die Benutzbarkeit eines jeden Bodens für Zwecke der Pflanzenkultur sind selbstverständlich die geographische und die Höhenlage, von der ja die Anbaufähigkeit nicht nur einzelner, sondern der Gesamtheit der Kulturpflanzen abhängig ist. Innerhalb klimatisch gleich beschaffener Gegenden spielt sodann die Gestaltung der Oberfläche, der Grad der Steilheit, die Abdachung nach Süden oder Norden eine Rolle, indem die Besonnung, die Versorgung der Pflanzen mit Feuchtigkeit, nicht minder auch die Bearbeitbarkeit der an Hängen gelegenen Flächen eine große wirtschaftliche Bedeutung haben. Hierzu kommen neben der Mächtigkeit der Bodenschicht noch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens selbst, von denen seine Fähigkeit, Pflanzen zu tragen und zu ernähren, abhängt.

Physikalische Eigenschaften des Bodens.

Unter den physikalischen Eigenschaften steht für den Landwirt obenan das Verhalten des Bodens gegen Wasser. Ohne genügende Feuchtigkeit wächst nichts, selbst wenn der Boden mit Pflanzennährstoffen aufs reichlichste ausgestattet und noch so vorzüglich bearbeitet ist. Ein guter Boden soll die

Fähigkeit haben, die atmosphärischen Niederschläge möglichst vollständig aufzunehmen und längere Zeit festzuhalten, Wasser aus der Tiefe des Untergrundes aufzusaugen und in das Bereich der Wurzeln zu führen, überschüssiges meteorisches Wasser dagegen nach unten durchzulassen. Um diese Bedingungen, die gewöhnlich auch mit einer guten Durchlüftbarkeit verbunden sind, zu erfüllen, müssen die Bodenteilchen so aneinandergelagert und von solcher Größe sein, daß zwischen ihnen eine möglichst große Anzahl kapillarer und anderer Hohlräume für die Bewegung und Aufspeicherung von Wasser und Luft besteht. Die Art und Größe der Bodenteilchen sind es also, von denen die wichtigsten Lebensbedingungen für die Pflanzen im Boden abhängen.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus zunächst die festen Teile, die den Boden zusammensetzen, so treten uns außer größeren Gesteinstrümmern Sande verschiedenster Korngröße, tonige Bestandteile kolloider Natur und Humusstoffe entgegen. Steine, Sande, Tone und Humus, denen man aus Gründen ihres chemischen Verhaltens noch die Verwitterungsprodukte der Kalksteine unter der einfachen Bezeichnung Kalk zugesellt hat, stellen die Bodenbestandteile (-konstituenten) dar, auf deren Mengenverhältnisse man die agronomische Einteilung der Bodenarten gegründet hat. Bei der mechanischen Analyse (Zerlegung) zur Ermittlung der Gewichtsverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile an der Zusammensetzung des Bodens teilnehmen, bedient man sich gegenwärtig verschiedener Rundlochsiebe und zerlegt die Teile, deren Durchmesser kleiner als 2 mm ist und die als Feinerde bezeichnet werden, mit Hilfe fließenden Wassers verschiedener Stromgeschwindigkeit in besonderen, sogenannten Schlemmapparaten in weitere Gruppen von verschiedenem Korndurchmesser bis hinab zu den kleinsten Partikelchen von geringerem Durchmesser als 0,02 Millimeter, die mit dem bloßen Auge nicht mehr wahrgenommen werden können. Bei 2 mm Durchmesser liegt eine, wenn auch nicht scharf gezogene, so doch im allgemeinen zutreffende wichtige Grenze, indem Bodenteilchen von größerem Durchmesser das Wasser kapillar nicht mehr zu leiten und auch nicht in nennenswerter Menge zu speichern vermögen. Zwischen 2 und 0,2 mm Durchmesser lassen die Bodenelemente noch leicht Wasser durch, bei 0,2 bis 0,02 mm besitzen sie eine gute Kapillarität, eine genügende wasserfassende Kraft und gestatten der Feuchtigkeit doch noch eine schnelle Bewegung. Unter 0,02 mm große Teilchen lassen bereits kolloide Eigenschaften erkennen, indem sie in feuchtem Zustande wie Lehm zusammenkleben und, mit Salzlösungen zusammengebracht, koagulieren. Bei einem Durchmesser von weniger als 0,002 mm hört die kapillare Leitung auf, die Teilchen zeigen in reinem Wasser die Brownschen Molekularbewegungen — zitternde, hüpfende Schwingungen, die den kolloiden Körperchen eigentümlich sind, sie bilden den Ton, der sich so dicht aneinanderlagert, daß die feinen Wurzelhaare der Pflanzen nicht mehr eindringen können. Als Ton rechnet man in dem gekennzeichneten Sinne alle Bodenteilchen, deren Korngröße unter 0,002 mm liegt; größere Teilchen, von 0,002 bis 0,2 mm pflegt man als Staub-, Mehl- oder Feinsand und noch größere, bis zu 2 mm Durchmesser als feinere oder gröbere Sande zu be-

zeichnen. Eine allgemein angenommene Benennung der mechanischen Bodenelemente besitzen wir freilich noch nicht und zwar trotz zahlreicher und umfassender Bemühungen auf diesem Gebiete.

Auf den Ackerbau üben nun die verschiedenen Bodenbestandteile nach den bisherigen Untersuchungen folgende Einflüsse aus. Ein mäßiger Steingehalt erhöht die Durchlässigkeit des Bodens für Wasser und Luft, begünstigt die Erwärmung und wirkt der Verdunstung entgegen. Gerölle, das heißt abgerundete Steine mit einem Durchmesser von mehr als 20 mm üben nach Hazard diesen günstigen Einfluß noch aus, wenn ihr Gewicht weniger als etwa $^1/_8$ des ganzen Bodens beträgt, scharfkantige Bruchstücke von gleichem Volumen wie das Gerölle würden sogar noch günstig wirken, wenn ihr Gewicht $^1/_4$ des Gewichtes des Bodens ausmachte. Kies, grober und feiner Sand (20—0,15 mm Durchmesser) besitzen eine so geringe Kapillarität und wasserfassende Kraft und verursachen in dieser Hinsicht nur so geringe Unterschiede, daß sie zumeist nur als Verdünnungsmittel für die feinen Bodenteilchen in Betracht kommen. Korngrößen von 0,15 bis 0,05 mm spielen bei der Wasserspeicherung und Wasserführung bereits eine wesentliche Rolle. Noch mehr leistet in dieser Beziehung der Staubsand von 0,05 bis 0,01 mm Durchmesser, der dazu eine allzudichte Lagerung der noch feineren zum Teil kolloiden Bestandleile verhindert und hierdurch der Undurchlässigkeit des Bodens entgegenwirkt.

In Abhängigkeit von der Korngröße und Gestalt der festen Bodenteilchen und daher in gewisser Beziehung zu den Ergebnissen der mechanischen Bodenanalyse steht die sogenannte Bodenoberfläche, das heißt die Summe der Oberflächen aller einzelnen Teilchen bezogen auf die Gewichts- oder Volumeneinheit des Bodens. Um diese Größe zu bestimmen, hat man vorgeschlagen, die Benetzungswärme oder auch die Hygroskopizität des Bodens zu ermitteln. Nach Rodewald und Mitscherlich soll der Boden, in frischem Zustande über 10 prozentiger Schwefelsäure im luftverdünnten Raume aufgestellt, gerade so weit austrocknen, daß seine Oberfläche mit einer Molekülschicht Wasser bedeckt ist. Darnach würde 0,1 g hygroskopisches Wasser, in der vorbezeichneten Weise bestimmt, einer Oberfläche von etwa vier Quadratmetern entsprechen. Mancherlei Eigenschaften der Böden zeigen interessante Beziehungen zu den so erhaltenen Zahlen für die Hygroskopizität, und weitere Forschungen werden uns voraussichtlich bald über die Tragweite der erwähnten Eigenschaft Auskunft geben.

Unter den natürlichen Verhältnissen finden wir im Boden die verschiedensten Korngrößen nebeneinander gelagert. Während sich in etlichen Fällen eine besondere Gruppierung der einzelnen Teilchen nicht erkennen läßt und Korn neben Korn liegt, sind in allen guten Bodenarten die einzelnen Teilchen mehr oder weniger zu Aggregaten (Haufwerken, Krümeln) vereinigt. Der „Einzelkornstruktur" steht hiernach die „Krümelstruktur" gegenüber. Die letztgenannte beruht im wesentlichen in einer Zustandsänderung, die kolloide Körper durch Salzlösungen, durch chemische Niederschläge, physikalische Vorgänge, zum Beispiel Gefrieren u. a. m. erleiden. Am bekanntesten sind in

dieser Beziehung in der Landwirtschaft die Wirkungen, die der Kalk auf Ton ausübt; während aus destilliertem Wasser unter Luftabschluß der reine Ton sich außerordentlich langsam absetzt und eine starke Trübung der Flüssigkeit meist dauernd bestehen bleibt, bringt ein geringer Zusatz von Kalkwasser eine Ausflockung des Tones in dem Maße zustande, als durch die Kohlensäure der Luft der Ätzkalk in kohlensauren Kalk übergeführt wird. Ähnlich wie der Kalk wirken freie Kohlensäure, Mineralsäuren, Chloride, Sulfate, auch Humusverbindungen auf den Boden ein. Werden die leicht löslichen Salze einem Boden entzogen, wie es bei Überschwemmungen eintritt, so wird die Krümelstruktur zerstört, die feinsten Teilchen nehmen mit der Einzelkornstruktur eine sehr feste Lagerung an, die mit Undurchlässigkeit für Wasser verbunden ist.

Alle diese in allgemeinen Zügen gekennzeichneten Verhältnisse, die Korngröße der Bodenpartikelchen, die Bodenoberfläche, die Krümelung oder Einzelkornstruktur besitzen einen maßgebenden Einfluß nicht bloß, wie bereits erwähnt wurde, auf das Verhalten des Bodens gegen Wasser, sondern auch auf andere wichtige Eigenschaften wie die Erwärmung, die Durchlüftbarkeit, Kohäsion oder Bindigkeit, die ihrerseits wieder mit der Bearbeitbarkeit zusammenhängt. Beeinflußt und abgeändert werden alle diese Verhältnisse selbstverständlich auch durch die chemische Beschaffenheit des Bodens, zu deren Betrachtung wir uns im folgenden wenden wollen. Es mag aber noch Erwähnung finden, daß die zahlreichen Bemühungen auf dem Gebiete der mechanischen oder physikalischen Bodenanalyse ihr eigentliches Ziel, einen Maßstab für die Bodenfruchtbarkeit zu finden, bisher nicht erreichten.

Chemische Zusammensetzung des Bodens.

Wenn wir die chemische Zusammensetzung der Bodenteilchen näher ins Auge fassen, so stoßen wir naturgemäß auf enge Beziehungen zu den Gesteinen, aus denen der Boden hervorgegangen ist. Je nachdem das Muttergestein eine homogene Masse bildet oder aus mehreren Mineralien zusammengesetzt ist, finden sich unter den Sanden und Steinen des daraus hervorgegangenen Bodens teils unverändertes Muttergestein, teils die seiner Bestandteile, die der Verwitterung am besten Widerstand zu leisten vermögen, wie namentlich Quarz, Glimmer, Augit, Magneteisen usw. Die feineren Teilchen sind durchweg Verwitterungsprodukte, also chemisch verändertes Muttergestein; darunter sind zu nennen das angenommene kristallinische Tonerde-Kaliumsilikat und unter den kolloiden Bestandteilen der eigentliche Ton, die amorphen zeolithischen (d. h. wasserhaltigen) Silikate, das kolloide Eisenhydroxyd und die kolloide Kieselsäure. Dazu treten pflanzliche Überreste, die durch Fäulnis und Verwesung unter der Mitwirkung von Mikroorganismen in Humuskörper umgewandelt werden. Der Verlauf dieses Vorganges und die dabei entstehenden Stoffe weisen eine große Mannigfaltigkeit auf. Erfolgt die Zersetzung unter Luftzutritt bei verhältnismäßig hoher Temperatur, wie in den meisten Bodenarten, so zerfällt die organische Substanz unter Sauerstoffaufnahme nach und nach ziemlich vollständig in Wasser und Kohlensäure und hinterläßt meist nur geringe Reste von Humus.

Anders geht die Zersetzung der meist vegetabilischen Stoffe bei niedriger Temperatur unter Wasser oder bei beschränktem Luftzutritt vor sich; die Pflanzen unterliegen dann der Vertorfung. Mikroorganismen sind hieran nicht wesentlich beteiligt. Bei mangelhafter Durchlüftung des verwesenden Materials entsteht vorwiegend ein saurer Humus, der einen ungünstigen Einfluß auf die Kulturpflanzen ausübt und wertvolle Nährstoffe in den Untergrund entweichen läßt. Im anderen Falle, bei genügendem Luftzutritt und namentlich bei Anwesenheit von Kalk und Eisenoxyd, die beide die Oxydation begünstigen, bildet sich eine milde, die Fruchtbarkeit fördernde Art von Humus.

Mit dem Studium der Humusstoffe, denen man früher nahezu allein die Fruchtbarkeit des Bodens zuschreiben zu müssen glaubte, hat man verhältnismäßig früh begonnen. Im Jahre 1826 beobachtete Sprengel die wichtigsten Eigenschaften dieser Stoffe, 1839 stellte Berzelius die Anwesenheit hell gefärbter, löslicher Bestandteile des Humus, die Kren- und Apokrensäure dar und unterschied davon die schwarzgefärbten Körper Humin und Huminsäure; Mulder trennte im Jahre 1840 davon die braunen Verbindungen Ulmin und Ulminsäure. Auf den richtigen Weg der Erkenntnis, der aber auch noch keineswegs weit führt, gelangte jedoch erst 1888 van Bemmelen, der die Humusstoffe als Kolloidkomplexe auffaßte, was in neuester Zeit besonders von Baumann außer allen Zweifel gestellt worden ist, was man aber seit van Bemmelen nicht mehr in Zweifel zog.

Nachdem man 1840 die Bedeutung der mineralischen Nährstoffe erkannt hatte, schien die Möglichkeit, die Fruchtbarkeit eines Bodens durch die chemische Analyse zu ermitteln, in unmittelbare Nähe gerückt zu sein. Bald aber lernte man einsehen, daß die Gesamtmenge der durch eine Bauschanalyse oder durch Auslaugung des Bodens mit einer starken Säure aufgefundenen Nährstoffe keinen Aufschluß über die den Pflanzen zugänglichen Mengen gab und wegen der sehr verschiedenen Löslichkeit dieser Stoffe auch nicht geben konnte. Man erkannte, daß die so ermittelten Nährstoffmengen höchstens den Vorrat bezeichneten, der im Laufe der Zeit den Pflanzen durch weitere Verwitterung zur Verfügung gestellt werden kann, und daß höchstens ganz extreme Fälle, große Armut oder sehr hoher Gehalt mit einiger Wahrscheinlichkeit gedeutet werden können. Man versuchte es deshalb mit reinem oder mit kohlensäurehaltigem Wasser und mit verschiedenen organischen Säuren als Lösungsmittel, ohne indessen bis jetzt zu einer zuverlässigen Methode, die die Feststellung sämtlicher aufnehmbaren Nährstoffe gestattet, gelangt zu sein. Besseren Erfolg hat man mit der Untersuchung des Bodens auf die Aufnahmefähigkeit für einzelne Nährstoffe gehabt. So hat Dyer, nachdem er die Azidität der Wurzelspitzen ermittelt und einer 1- bis 2-prozentigen Zitronensäure gleich gefunden hatte, eine 2-prozentige Lösung dieser Säure auf verschiedene Bodenarten einwirken lassen und eine ziemlich gute Übereinstimmung der in dieser Weise gelösten und von den Pflanzen wirklich aufgenommenen Phosphorsäure beobachtet. Um den der Pflanzenwurzel zugänglichen Kalk im Ackerboden zu ermitteln, erschöpfte Kellner den Boden mit einer konzentrierten Salmiak-

lösung und setzte in dieser Weise Ammoniak an Stelle des locker (absorptiv) gebundenen und des kohlensauren Kalkes. Zahlreiche vergleichende Versuche D. Meyers haben die Brauchbarkeit dieses Verfahrens dargetan.

Bodenanalyse mit Hilfe der Pflanze.

Da die Erfahrung mit diesen und ähnlichen Methoden immer noch nicht sehr umfangreich ist und noch ein gewisses, großes Gefühl der Unsicherheit besteht, so hat man vielfach zu einer Analyse des Bodens durch die Pflanze selbst seine Zuflucht genommen. Will man feststellen, ob z. B. der Phosphorsäurevorrat eines Bodens für gute Ernten ausreicht, so beschickt man zwei Reihen von Vegetationsgefäßen mit diesem Boden und fügt der einen Reihe sämtliche Pflanzennährstoffe in einem gewissen Überschusse, der anderen Reihe dieselben Nährstoffe mit Ausschluß der Phosphorsäure zu. Da nach dem Gesetz des Minimums (s. S. 417 und 446) die Erträge der zweiten Reihe von der im Boden verfügbaren Phosphorsäuremenge abhängen, so wird der Unterschied in den Ernten der in beiden Reihen angesäten Pflanze erkennen lassen, ob der Boden mehr oder minder ausreichende Mengen des genannten Nährstoffs enthält. Die Ertragsunterschiede lassen dann auch sehr schön den Grad des Mangels erkennen, der in dem untersuchten Boden besteht.

Noch ein anderer Weg, der zu dem gleichen Ziele führt, ist betreten worden. Man hat nämlich die Erfahrung gemacht, daß der Gehalt der Pflanzen an einzelnen Nährstoffen (Kali, Kalk, Phosphorsäure) steigt, je reicher der Boden, auf dem sie gewachsen waren, an dem betreffenden Nährstoff ist. Auf empirischem Wege, durch Düngungsversuche hat man dann ermittelt, wie hoch der Gehalt der Pflanzen an dem betreffenden Nährstoffe steigt, wenn dem Boden davon so viel zugeführt wird, daß Höchsterträge ermöglicht werden. R. Heinrich benützt zu der hierbei auszuführenden Analyse die drei unteren Stengelglieder der ausgereiften Haferpflanze, P. Wagner, der diese Frage für Wiesenpflanzen bearbeitet hat, analysiert das auf den betreffenden Wiesen im richtigen Wachstumsstadium geerntete Heu. Wird ein Heu geerntet, das einen bestimmten Prozentgehalt an Phosphorsäure und Kali enthält, so ist der Vorrat an diesen beiden Nährstoffen genügend und muß durch Düngung auf dieser Höhe erhalten werden.

Reaktion des Bodens.

Die chemische Untersuchung des Bodens muß sich ferner auch auf die Reaktion erstrecken. Eine neutrale oder schwach alkalische Beschaffenheit deutet an, daß die Durchlüftung ausreicht, um die Entstehung des den Pflanzen wenig zusagenden sauren Humus zu verhindern und der Reduktion von Eisenoxydverbindungen zu Oxydul vorzubeugen. Auch die Bakterienflora des Bodens steht mit diesen Verhältnissen im Zusammenhange, indem die nützlichen, zum Beispiel die stickstoffsammelnden (Azotobakter), in saurem Boden nicht gedeihen. Im allgemeinen hängt die Reaktion der Ackererden von deren Kalkgehalt ab. Schon geringe Mengen kohlensauren Kalkes, sofern diese nicht von schwer angreifbaren Resten früherer Kalkdüngungen oder von Schnecken und Muschelgehäusen herrühren, mit anderen Worten, wenn diese geringen Mengen gleichmäßig den Boden durchsetzen, verbürgen eine neutrale oder alkalische Beschaffenheit. Es wirken aber auch die kolloiden

Verbindungen des Kalkes mit Humusstoffen oder Silikaten der Säurebildung entgegen.

Absorpstionsvorgänge im Boden.

Die Ackererde besitzt die Eigenschaft, aus Lösungen, die man durch sie hindurchlaufen läßt, gewisse Stoffe aufzunehmen und festzuhalten. Schon zu Zeiten des Aristoteles war es bekannt, daß Meerwasser trinkbar wird, wenn man es durch Erdfilter hindurchfließen läßt. Die Ursachen dieser Erscheinung sind freilich erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts näher erforscht worden. Das Verdienst, die Aufmerksamkeit zuerst auf unseren Gegenstand gelenkt zu haben, gebührt dem Italiener Gazzeri. H. S. Thompson erkannte dann (1845) zuerst, daß Lösungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Ammoniak bei ihrem Durchgang durch die Ackererde ihres Ammoniakgehaltes bis auf Spuren beraubt werden und daß schwefelsaures Ammoniak dabei in schwefelsauren Kalk umgewandelt wird. Den Schlüssel zur Erklärung dieser Erscheinungen fand Th. Way. Er beobachtete, daß Lösungen von kohlensaurem, salzsaurem und salpetersaurem Ammoniak oder Kali von tonreicher Ackererde zerlegt werden, und daß, während das Ammoniak oder Kali festgehalten wird, die Säuren, größtenteils an Kalk gebunden, in Lösung bleiben. Dagegen wurde aus phosphorsauren Salzen auch die Phosphorsäure festgehalten. Da künstlich hergestellte Doppelsilikate, zeolithischer Natur, die Tonerde und Kalk enthielten, genau dieselben Absorptionserscheinungen erkennen ließen wie tonige Ackererden, so schloß Way, daß zwischen den Lösungen der Kali- und Ammoniaksalze und den Doppelsilikaten durch die chemischen Affinitäten ein Austausch äquivalenter Mengen von Basen bewirkt wird, derart, daß Kali und Ammoniak von den Silikaten chemisch gebunden werden, während Kalk und Magnesia sich mit den Säuren der einwirkenden Lösungen vereinigen. Sand, der keine derartigen Doppelsilikate enthält, besaß auch kein Absorptionsvermögen.

So einfach, wie es nach den Wayschen Untersuchungen der Fall zu sein scheint, liegen nun die Ursachen der Absorptionsvorgänge nicht. Die weitere Forschung hat vielmehr gelehrt, daß man es hier mit sehr viel verwickelteren Erscheinungen zu tun hat und daß nicht bloß manigfache chemische Vorgänge und physikalische Verhältnisse wesentlichen Einfluß ausüben, sondern auch die Art der Bodenbestandteile und die chemische Form der hinzutretenden Verbindungen, nicht zum mindesten auch die Konzentration dieser Verbindungen eine wichtige Rolle spielen. Im allgemeinen hat man alle Absorptionserscheinungen lediglich als die Folgen der sich im Boden abspielenden, auf den Gleichgewichtszustand der chemischen und physikalischen Kräfte gerichteten Vorgänge aufzufassen.

Außer den Doppelsilikaten, die größtenteils kolloider Natur sind, beteiligen sich an der Absorption im Boden das auch in Form des Gels vorkommende Eisenhydroxyd, das Gel der Kieselsäure und die Humussubstanzen. Bei den Doppelsilikaten erfolgt die Absorption durch Auswechslung der Basen, doch können die Silikate kolloider Natur, sowie das Gel der Kieselsäure auch freie Alkalien, freie alkalische Erden und Ammoniak aus ihren Lösungen und

wahrscheinlich auch aus Salzen mit schwachen Säuren absorbieren. Hat die Kieselsäure in dieser Weise Kali, Natron, Kalk u. a. aufgenommen, so kann sie, mit anderen Salzlösungen zusammengebracht, auch Absorptionen unter Auswechslung der Basen ausüben. Zu den chemischen Prozessen, die so zwischen Gel und Lösung stattfinden, gesellen sich auch physikalische, die auf der einfachen Diffusion zwischen dem Wasser des Gels und der Lösung beruhen. Dies gilt auch für die Gele anderer Kolloide, wie der Humusstoffe, insbesondere auch des Eisenhydroxyds, das außerdem Phosphorsäure aus ihren Lösungen auf chemischem Wege bindet und sehr festhält. Die Humusstoffe sind noch in mehrfacher anderer Richtung an der Absorption beteiligt. Sofern sie nämlich alkalische Basen, wie Calciumoxyd und Magnesiumoxyd enthalten, sind sie geradeso wie die kolloiden Doppelsilikate befähigt, ihre Basen gegen die von Salzlösungen auszutauschen. Aber auch dann, wenn austauschfähige Basen nicht vorhanden sind, nehmen sie Anteil an der Bindung ihnen zugeführter Stoffe; die Hydrate der Alkalien und des Ammoniaks lösen zwar einen Teil der Humussubstanzen auf, werden aber gleichzeitig in bemerkenswertem Umfange von dem unlöslichen Teile gebunden, besonders das Kali und das Ammoniak. Auch aus den Salzen schwächerer Säuren (Karbonaten, Phosphaten) absorbiert der Humus recht beträchtliche Mengen Alkalien und ist imstande, selbst Salze starker Säuren, wie zum Beispiel die Chloride des Kaliums und Ammoniums, in geringem Maße zu zersetzen und die Base zu absorbieren.

Bei den Absorptionserscheinungen im Boden handelt es sich stets um den Ausgleich der Kräfte zwischen einem festen Körper, dem Boden und einer Lösung. Manches, was auf den ersten Blick sonderbar erscheint, erklärt sich aus dieser Tatsache, so die Beobachtung, daß unter sonst gleichen Umständen aus einer konzentrierten Lösung ausnahmslos mehr absorbiert wird als aus einer verdünnten, ferner, daß aus einer größeren Menge der Lösung ebenfalls mehr als aus einer kleineren Menge aufgenommen wird. Beide Beobachtungen erklären sich einfach aus der Tatsache, daß die Affinitäten der Bodenbestandteile zu denen der Lösungen in der Regel die anziehende Kraft des Wassers nicht vollständig zu überwinden vermögen; je mehr Wasser auf einen Teil der gelösten Substanz entfällt, um so weniger kann absorbiert werden.

Unter den pflanzlichen Nährstoffen werden am stärksten absorbiert: das Kali, das Ammoniak, die Magnesia und die Phosphorsäure, auch das Eisen-Oxyd oder -Oxydul. In viel geringerem Maße werden von der Absorption betroffen: das Natron und der Kalk, und fast gar nicht werden festgehalten: die Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure und die Schwefelsäure.

Der Gleichgewichtszustand, der mit der Absorption gewisser Stoffe aus den Lösungen eintritt, hängt, wie dargelegt wurde, unter anderem ganz besonders von der Menge des in der Lösung vorhandenen Wassers, also der Konzentration der Lösung, ab und kann daher nach der Beendigung des Vorganges, der niemals momentan erfolgt, sondern immer eine gewisse, wenn auch nur kurze, Zeit braucht, wieder gestört werden. Die absorbierten Stoffe können nämlich durch fortgesetztes Auslaugen mit Wasser wieder zum größten Teil in Lösung gebracht

werden. Unter den natürlichen Verhältnissen bleibt das Verhältnis zwischen den absorbierenden Bestandteilen des Bodens und dem absorbierten Stoff aber immer ein so weites, die Menge des in den Niederschlägen in den Boden gelangenden Wassers ist dabei meist so klein, daß Verluste absorbierter Stoffe nur in sehr unbedeutendem Umfange stattfinden. Am besten geben uns hierüber die in den Drainröhren abfließenden Wässer Auskunft. Nach Untersuchung der Drainwässer eines alljährlich mit schwefelsaurem Kali gedüngten Feldes waren in 1 Million Teilen des Wassers nur 3,4 Teile Kali enthalten, gegen 2,3 Teile, die von dem gleichen, jedoch nicht mit Kali gedüngten Boden stammten. An Phosphorsäure wurden am gleichen Orte, sowohl nach Phosphatdüngung wie ohne Phosphorsäurezufuhr, nur unbestimmbare Spuren in dem abfließenden Wasser festgestellt. Selbst auf Sandböden, die mit einem nur mäßigen Absorptionsvermögen für Kali und Phosphorsäure ausgestattet sind, werden nur sehr geringe Mengen davon aus dem Boden entführt. Überschwemmungen freilich mögen größere Verluste bedingen, die dann aber auch wohl ebenso sehr durch die Fortführung der die Absorption vermittelnden feinsten Bodenteilchen als durch Auslaugung zustande kommen.

Außer durch mehr oder weniger reines Wasser lassen sich die absorbierten Stoffe noch durch andere Mittel in Lösung bringen, vornehmlich durch verschiedene Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Die Absorptionsvorgänge beruhen eben in den meisten Fällen auf der Wechselwirkung zwischen Boden- und Lösungsbestandteilen. Kommt zu einem viel Kali in absortiv gebundenen Zustande enthaltenden Boden ein neues Salz hinzu, so kommt ein neuer Austausch der Basen zustande und Kali geht in die Lösung des einwirkenden Salzes über. In dieser Weise erklärt es sich, daß Gips, Kochsalz, Natronsalpeter lösend auf das durch Absorption gebundene Kali einwirken und, obwohl sie zwar nicht seine Auswaschung verursachen, doch eine Verteilung in tiefere Bodenschichten und damit eine bessere Versorgung tiefwurzelnder Pflanzen mit Kali ermöglichen. Nicht immer jedoch ist die Wirkung der genannten Salze mit einem Vorteil verbunden. Der Natronsalpeter und das Kochsalz, sowie der Kainit und andere Kalidüngesalze setzen auch den Kalk der Ackerkrume in Bewegung und entführen ihn so vollständig in tiefere Bodenschichten, daß die Krümelstruktur der Oberflächenschicht verschwindet, der Acker verkrustet und die Bearbeitung erschwert wird. Diesen Nachteilen, die die unvermeidliche, regelmäßige Anwendung des Chilisalpeters und der Kalisalze im Gefolge hat, läßt sich nur durch häufiger wiederkehrende, entsprechend starke Gaben von Kalk entgegentreten.

Bakterielle Vorgänge im Boden.

Seit der Zeit, in der man auf die Tätigkeit der im Boden lebenden Organismen aufmerksam geworden ist, hat sich eine mächtige Wandlung in vielen den Boden betreffenden Ansichten vollzogen. Während man früher dem Boden eine rein passive Rolle bei der Ernährung der Kulturpflanzen zuschrieb und ihn für eine tote, träge Masse hielt, der die Pflanzen lediglich die erforderlichen Nährstoffe entnahmen, wissen wir gegenwärtig, daß in ihm eine ganze Welt unsichtbarer Organismen lebt, die wichtige Beziehungen zu den Kulturpflanzen

unterhalten, Nährstoffe neu schaffen oder vernichten, Stoffumwandlungen bewirken oder vermitteln, aber vielfach noch der leitenden Hand harren, die ihre Tätigkeit zum Nutzen des Menschen lenkt. Überschwenglich waren anfangs die Hoffnungen der Landwirtschaft auf die Mitwirkung der Bakteriologie. Schon sah man die Zeiten vor sich, in denen man unabhängig von kostspieligen stickstoffhaltigen Düngemitteln sein und mit Hilfe stickstoffsammelnder Bakterien, die man nur in den Boden aussäen zu brauchen glaubte, den Stickstoffbedarf der Kulturpflanzen aus dem unerschöpflichen Vorrat der Luft kostenlos decken würde. Die nüchterne Forschung hat diese Phantasiegebilde sehr bald zerstört. Heute wissen wir, daß die Bakterienflora im Boden ebenso von den dort herrschenden Bedingungen abhängig ist, wie die wildwachsende Flora der höheren Gewächse. Wie es unmöglich ist, etwa durch Aussaat von Samen auf einer Wiese das Verhältnis der vorhandenen Arten zu ändern und neue, bessere zur Entwicklung zu bringen, ohne durch besondere Maßnahmen eine gründliche Änderung der Bodenverhältnisse zu bewerkstelligen, ebensowenig kommt man durch einfache Aussaat von Bakterienreinkulturen zu einer einschneidenden Beeinflussung der vorhandenen Bakterienflora, es sei denn, daß man auch zu einer zweckentsprechenden Veränderung des Bakterienklimas die erforderlichen Grundlagen im Boden zu schaffen imstande wäre. Die üppig emporgeblühten Hoffnungen hat man deshalb einstweilen aufgeben müssen.

Die Tätigkeit der Mikroorganismen des Bodens äußert sich wohl am sinnfälligsten in den Umwandlungen der organischen Stoffe. Die vegetabilischen Substanzen, die auf natürlichem Wege oder durch Menschenhand dem Boden einverleibt werden, unterliegen unter gewöhnlichen Verhältnissen einer kaum unterbrochenen Reihe von Zersetzungen und gehen unter Abspaltung hauptsächlich von Kohlensäure und Wasser und unter Bildung mancher Zwischenstufen allmählich in die stabilere Form der Humusstoffe über, um schließlich einer vollständigen Mineralisierung entgegenzugehen. Die sehr verschiedenen Lebensbedingungen für die einzelnen dabei mitwirkenden Mikroorganismen, wie der Luftzutritt, die Anwesenheit von viel oder wenig Wasser, Wärme usw., beeinflussen und ändern diesen Vorgang ganz ungemein. Demgemäß finden sich unter den Zersetzungsprodukten, je nachdem die eine oder andere Art der Organismen günstiger gestellt ist, außer Kohlensäure und Wasser noch organische Säuren, Alkohol, Methan, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Ammoniak, Salpetersäure u. a. m. Bei der Neuheit und Mannigfaltigkeit aller in dieses Gebiet fallenden Stoffumwandlungen läßt sich zurzeit ein nur einigermaßen vollständiges Bild von der Auflösung der organischen Substanzen im Boden und von der Humifizierung nicht entwerfen.

Unter den Endprodukten der Zersetzung stickstoffhaltiger Stoffe tritt uns auch im Boden das Ammoniak entgegen, das aber in gewöhnlichen Ackererden alsbald einer weiteren Umwandlung unterliegt. Eigentümliche Bakterien, die von der Anwesenheit organischer Substanz unabhängig sind, ja bei ihrer Abwesenheit unter Umständen besser gedeihen, führen das Ammoniak, das

ihnen als Energiequelle dient, in salpetrige und Salpetersäure über. Bedingung für diese Oxydation ist einerseits genügender Zutritt von Sauerstoff, also eine gute Durchlüftung des Bodens, und andererseits die Anwesenheit basischer Stoffe, mit denen sich die neugebildete Säure verbinden kann. In der Tiefe des Bodens, wohin die Luft nicht dringen kann, in saurem Boden oder bei einem dauernden Übermaß von Nässe findet Salpeterbildung nur in untergeordnetem Umfange statt. Bei Sauerstoffmangel treten im Gegenteil andere Bakterien in Wirksamkeit, von denen die Salpetersäure wieder zersetzt wird und zwar teils unter Entwicklung freien Stickstoffs, teils unter Bildung von salpetriger Säure oder Ammoniak. Die Gegenwart größerer Mengen organischer Substanz bei mangelndem Luftzutritt ist eine Grundbedingung für die Wirksamkeit dieser sogenannten denitrifizierenden Bakterien. Es mag noch erwähnt werden, daß eine Zerstörung der Salpetersäure in dem gekennzeichneten Sinne ebensowohl durch von Bakterien erzeugte reduzierende Stoffe, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw., wie etwa durch das Sauerstoffbedürfnis der Bakterien selbst hervorgerufen werden kann.

Unter den Mikroorganismen des Bodens hat man ferner eine Reihe solcher aufgefunden, die freien Stickstoff zu binden vermögen. Erinnert sei hier an die Bakterien der Wurzelknöllchen der Leguminosen, obwohl die Stickstoffbindung bei diesen Kleinwesen nur dann einzutreten scheint, wenn sie Gelegenheit gefunden haben, in die ihnen zusagenden Wurzeln einzudringen. Es gibt aber auch stickstoffbindende Bakterien, die frei im Ackerboden leben. Das von Winogradski entdeckte Clostridium pastorianum war der erste Organismus dieser Art, den man kennen lernte. Eine zweite Gruppe stickstoffsammelnder Bakterien fand Beyerinck in fast allen Bodenarten auf. Alle Bemühungen, diese Organismen durch Aussaat in den Boden der Landwirtschaft dienstbar zu machen, blieben indessen bis jetzt ohne Erfolg.

Wie auf den natürlichen von Menschenhand nicht berührten Grasländereien oder im Urwald einzelne Pflanzenarten von anderen unterdrückt werden, so tobt auch innerhalb des Bodens zwischen den verschiedenen Arten kleinster Lebewesen ein Kampf auf Leben und Tod, es ist der alte Kampf um den Stoff und die Energie, der erst mit dem letzten Lebewesen sein Ende erreicht haben wird. Zeichen solcher Vorgänge beobachteten vor kurzem Russel und Hutchinson bei Studien über partielle Sterilisation des Bodens. Sie stellten fest, daß in einem mit Toluol behandelten Boden nach dem Verdunsten des sterilisierenden Mittels die Ammoniakbildung auffällig lebhafter vor sich ging und einen viel größeren Umfang annahm, als in demselben, jedoch nicht sterilisierten Boden. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung lehrte, daß durch die teilweise Sterilisation mit Toluol gewisse große Organismen (Protozoen), die den Bakterien feindlich sind und diese vernichten, ziemlich vollständig getötet werden und daß dann ihre Körper der Tätigkeit der Bakterien anheimfallen. In ähnlicher Weise erklärt es sich wahrscheinlich auch, warum nach der Behandlung der Weinbergsböden mit Schwefelkohlenstoff eine bessere Ernährung der Pflanzen wahrzunehmen ist.

Wie vielseitig die Wirksamkeit der kleinsten Lebewesen im Ackerboden ist, läßt sich daraus ermessen, daß selbst so bedeutende Ablagerungen wie die Raseneisensteine ihren Ursprung der Tätigkeit gewisser Bakterienformen (Crenothrix, Chlamydothrix) verdanken. Diese Bakterien leben von organischen Stoffen der Bodenflüssigkeit, die ihrerseits Eisenoxyd, auch Eisenphosphate und Silikate, sowie Tonerde in Lösung halten. Nach der Zerstörung der organischen Teile der gelösten Stoffe gelangen jene zur Abscheidung in Gelform und bilden den Raseneisenstein.

Katalytische Vorgänge im Boden.

Die ungemein große Oberfläche der Bestandteile eines normalen Ackerbodens, von der schon früher die Rede war, und das stete, wenn auch der Art und Menge nach wechselnde Vorkommen von kolloiden Substanzen darin, machen es verständlich, daß auch katalytische Vorgänge mit großer Lebhaftigkeit im Boden sich vollziehen können. Es sei hier nur auf gewisse Oxydationen und hydrolytische Vorgänge hingewiesen, die für die Kulturgewächse von Bedeutung sind und die man geneigt war der Tätigkeit von Mikroorganismen zuzuschreiben. Es steht fest, daß schweflige Säure in einen normalen und gut durchlüfteten Ackerboden geleitet in kürzester Frist als solche nicht mehr nachgewiesen werden kann, sie ist zu Schwefelsäure oxydiert worden, und ebenso ergeht es schwefligsauren Salzen; auch Schwefelwasserstoff und leichter zersetzliche Sulfide werden außerordentlich schnell oxydiert und somit für die Pflanze unschädlich gemacht. Hydrolytische Vorgänge von Bedeutung für die Landwirtschaft hat man neuerdings bei der Umwandlung des Kalkstickstoffs oder vielmehr des aus ihm im Boden abgespaltenen Cyanamids beobachten können. Diese für die Pflanzenwurzel zweifellos sehr giftige Substanz wird durch Wasseraufnahme in Harnstoff, also in einen Pflanzennährstoff umgewandelt. Ganz untätig werden bei solchen Prozessen auch die Bakterien nicht bleiben, es steht aber für einige dieser Vorgänge fest, daß sie im wesentlichen den katalytischen Eigenschaften von Bodenbestandteilen ihr Zustandekommen verdanken.

Wie aus unseren Ausführungen klar wird, ist der Kulturboden keineswegs ein starres und totes Gebilde, sondern ein in der Zusammensetzung stark schwankendes Gemisch von gasförmigen, flüssigen und festen (anorganischen und organischen) Stoffen von recht verschiedenartiger physikalischer Struktur, in dem ein ungeheures, aber je nach den wechselnden chemischen und physikalischen Verhältnissen verschiedenartiges Leben von Bakterien und Pilzen sich regt. Im Kulturboden gibt es keine Ruhe und Beständigkeit; alles darin, Totes und Lebendiges ist in steter Umwandlung begriffen, und bei diesen Umwandlungen sind zum Teil Faktoren tätig, die wir noch sehr wenig genau kennen. Diese Umstände tragen die Schuld, daß es ungemein schwer ist, wissenschaftliche Maßstäbe zu finden, die zu einer sicheren Beurteilung des Fruchtbarkeitszustandes und des Düngerbedürfnisses eines Bodens führen — und das ist das Ziel jeder Bodenuntersuchung in landwirtschaftlichem Interesse. Es liegt noch geradezu ein Schleier um alle Eigenschaften und Äußerungen des Bodens gebreitet, wenigstens wenn wir ihre Gesamtheit und ihre Wirkung auf den

Fruchtbarkeitszustand betrachten. Was bis jetzt durch unsere Forschungsmethoden erreicht ist, ist ein Hindurchtasten durch diesen Schleier. Erst seine wenigstens teilweise Beseitigung wird uns sichere Wege zum Ziele zeigen können.

Assimilation der Kohlensäure.

III. Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Schon im Jahre 1771 einige Jahre vor seiner Entdeckung des Sauerstoffs, hatte Priestley die damals Aufsehen erregende Beobachtung gemacht, daß grüne Pflanzenteile imstande sind, eine durch Verbrennungsvorgänge oder durch tierische Atmung „verdorbene Luft" zu verbessern und für die Atmung wieder tauglich zu machen. Einige Jahre später, 1779, gelang es Ingen-Housz nachzuweisen, daß die grüne Pflanze die Luft nur dann verbessert, das heißt Sauerstoff abgibt, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, daß sie dagegen im Dunkeln „ungesunde Luft" erzeugt und daß nicht grün gefärbte Pflanzenteile, wie Wurzeln, Blüten und Früchte, auch im Sonnenlichte keinen Sauerstoff ausatmen. Eine klare Auffassung dieser Verhältnisse aber ermöglichte erst Sennebier, der durch seine 1773 und später ausgeführten Untersuchungen zeigte, daß grüne Pflanzenteile im Sonnenlichte nur so lange Sauerstoff abgeben, als ihnen Kohlensäure (CO_2) zugeführt wird. Damit war erkannt, daß der ausgeatmete Sauerstoff der Zersetzung von Kohlensäure seinen Ursprung verdankt. Es blieb de Saussure vorbehalten festzustellen, was dabei aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure wird. Dieser Forscher zeigte nämlich, daß mit der Sauerstoffausgabe gleichzeitig eine Zunahme der organischen Substanz in den grünen Pflanzenteilen stattfindet, daß aber der umgekehrte Gasaustausch vor sich geht, nämlich Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure ausgeatmet wird, wenn die Pflanzen im Dunkeln verweilen.

Humustheorie.

Bis dahin war man allgemein der Meinung gewesen (nachdem am Ende des 18. Jahrhunderts Hassenfratz die Humuslehre geschaffen hatte), die organische Substanz — der Humus — des Ackerbodens sei es, aus dem die Pflanze ihren Körper aufbaue und de Saussure selbst hielt trotz seiner Entdeckung an der Meinung fest, daß der Humus als solcher ein Pflanzennahrungsmittel sei und daß die löslichen Extraktivstoffe des Bodens eine wesentliche Bedingung seiner Fruchtbarkeit bilden müßten. Der gleichen Ansicht huldigten noch nach jenen großen Entdeckungen nicht nur eine Anzahl anderer bedeutender Forscher jener Zeit, sondern durchaus erklärlicher Weise auch die hervorragendsten Führer auf dem Gebiete der Landwirtschaft, Thaer, Schwerz und andere. Albrecht Thaer, dem de Saussures Forschungen wohlbekannt waren, äußerte sich in seinen „Grundsätzen des Ackerbaues" über den Humus in dem Sinne, daß er es allein sei, der den Pflanzen im Boden Nahrung gebe. Wie eine große allgemeine Pflanze ohne Differenzierung der Organe, so sei der Humus, ein Produkt der Lebenskraft, im Boden verbreitet und trage auf sich die einzelnen differenzierten Pflanzen und nähre sie, wie eine Knospe vom Stamme getragen und ernährt wird. Wenn auch die Kohlensäure als Hauptnahrungsmittel der Pflanze zu betrachten sei, so sei doch eine gleichzeitige Aufnahme von gelöstem Humus durch die Wurzeln notwendig. Thaer

entfernte sich in diesen Anschauungen gar nicht sehr weit von denen des Botanikers de Saussure.

Die „Humustheorie" behielt in der Landwirtschaftslehre noch lange Zeit die Oberherrschaft. Erst im Jahre 1840 bereitete auch ihr, wie vielen anderen unklaren und unrichtigen Auffassungen Justus Liebig in seinem berühmten Werke „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" ein Ende. Liebig wies darauf hin, daß ein Ackerboden, dem man in den Ernten große Mengen von Kohlenstoff entnommen hat, gleichwohl dadurch an Humus nicht ärmer geworden ist; daß ein humusarmer Boden in der Form von Holz, Gras, Getreide ebensoviel kohlenstoffhaltige Substanz erzeugt, wie ein humusreicher; daß auch unter den günstigsten Bedingungen der Löslichmachung der Humus bei weitem nicht hinreichen würde, den Kohlenstoffbedarf der Pflanzen auch nur annähernd zu decken. Den gleichbleibenden Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff erklärte Liebig als nur durch die Lebenstätigkeit der grünen Pflanzen bedingt, die für ein von ihnen aufgenommenes Volumen Kohlensäure ein gleiches Volumen Sauerstoff an die Luft zurückgeben. Die Lehre Liebigs, daß alle Nährstoffe der Pflanzen unorganischer oder mineralischer Natur seien, ließ es verdächtig erscheinen, daß der Humus eine Ausnahme bilden solle, zumal doch erwiesenermaßen ein Teil des Kohlenstoffbedarfes der unorganischen Kohlensäure entstammt. Die Idee der geheimnisvollen Lebenskraft, an der die Humustheorie festhielt, ließ sich mit der klaren Lehre Liebigs über die Pflanzenernährung nicht mehr in Einklang bringen.

Die Liebigsche Ansicht, nach der die organische Substanz der grünen Gewächse allein der Kohlensäure der Luft ihre Entstehung verdankt, hat dann im Laufe der Zeit allgemeine Annahme und dazu auch vollgültige Beweise gefunden. Nach den Erfolgen, die man mit der Kultur der verschiedensten Pflanzen in wäßrigen Nährlösungen bei vollständigem Ausschlusse von Erde und Humus erzielte, ließ sich bereits erkennen, daß Humusstoffe zur normalen Ausbildung der grünen Pflanzen nicht notwendig sind und die Untersuchungen über die Aufnahme von Humus durch die Wurzeln lieferten ein verneinendes Ergebnis. Wohl hat sich in der Folgezeit herausgestellt, daß den grünen Pflanzen die Fähigkeit zukommt, eine Reihe von organischen Stoffen, die in verdünnten Lösungen auf die Blätter gestrichen, den Wurzeln zugeführt oder in noch anderer Form dargeboten wurden, zu assimilieren. Unter den natürlichen Verhältnissen des Landwirtschaftsbetriebes aber sind irgend welche ähnliche Erscheinungen bisher nicht beobachtet worden und sie besitzen daher nach dem gegenwätigen Stande unserer Kenntnis keinerlei praktische Bedeutung.

Die Zersetzung der Kohlensäure und die Produktion organischer Substanz ist nun weiter an eine Reihe verschiedener Bedingungen geknüpft. Zunächst muß selbstverständlich Kohlensäure vorhanden sein — die niedere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd, bietet hier keinen Ersatz, sondern wirkt bei stärkerer Konzentration geradezu schädlich. Auch in reiner Kohlensäure-Atmosphäre geht die Erzeugung organischer Substanz viel langsamer

vor sich, als wenn dieses Gas in verdünnter Form, in Mischung mit anderen unschädlichen Gasen (Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff) den grünen Zellen dargeboten wird. Das Optimum der Kohlensäurezersetzung liegt unter den gewöhnlichen Verhältnissen der Belichtung etwa zwischen 1 bis 10% Kohlensäure in der umgebenden Luft.

Einen mächtigen Einfluß auf die Assimilationstätigkeit der grünen Gewächse übt sodann die ihnen zur Verfügung stehende Wassermenge aus. Hält die Verdunstung mit dem Ersatz der Feuchtigkeit nicht gleichen Schritt, so kann die Erzeugung organischer Substanz schon dann auf den Nullpunkt sinken, wenn Zeichen des Abwelkens noch gar nicht wahrnehmbar sind. Infolge des Wassermangels ist in solchen Fällen eben der Transport der Assimilationsprodukte nach den wachsenden Organen unterbrochen, und die Stauung dieser Produkte am Erzeugungsorte setzt dann der weiteren Assimilation ein Ziel. Der Zuwachs an organischer Substanz wird daher infolge anhaltender Dürre schon dann stark beeinträchtigt, wenn die Pflanzen dem Tode durch Austrocknung noch gar nicht verfallen sind.

Die Reduktion der Kohlensäure findet ferner nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen statt, die nach oben und unten zu nahe der Tötungstemperatur liegen. Man hat beobachtet, daß die grünen Nadeln der Schwarzföhre noch bei 0,5 bis 2,5° C, die Blätter einer Grasart noch bei 1,5 bis 3,5° C Kohlensäure zu zersetzen imstande sind, während bei Rubusblättern eine Temperatur von fast 50° C diesen Vorgang noch nicht zum Stillstand brachte. Am ausgiebigsten verläuft der Prozeß, je nach Maßgabe der begleitenden Umstände, zwischen 25 und 40° C.

Wie schon frühzeitig erkannt wurde, geht die Zerlegung der Kohlensäure nur in solchen Zellen vor sich, die Blattgrün, Chlorophyll, enthalten, und nur dann, wenn diese Zellen dem Lichte ausgesetzt werden. Die Abspaltung des Sauerstoffs aus der Kohlensäure (und dem Wasser) bedeutet eine gewaltige chemische Arbeit, die nur dann geleistet werden kann, wenn den Zellen eine Kraftquelle zur Verfügung steht. In der Eigenwärme der Pflanzen kann diese Quelle unmöglich gesucht werden, denn Wärme vermag immer nur dann Arbeit zu leisten, wenn sie, wie in den mit Dampf oder heißer Luft gespeisten Motoren, als Temperaturüberschuß auftritt, also an einem Körper haftet, in dessen Umgebung kühlere Körper vorhanden sind. Die Pflanzen lassen aber keinen solchen Temperaturüberschuß erkennen. Einfache Untersuchungen haben dann auch gezeigt, daß die von grünen Gewächsen ausgeatmete Sauerstoffmenge direkt proportional ist der Stärke des Lichtes, das auf die Pflanzen einwirkt. Man konnte dies in sehr einfacher Weise, zum Beispiel durch Abzählen der Gasbläschen feststellen, die aus den verletzten oder abgeschnittenen Stielen von Wasserpflanzen austreten, wenn eine bestimmte Lichtquelle aus verschiedener Entfernung auf die in kohlensäurehaltigem Wasser befindliche Pflanze einwirkt. Anfänglich lag nichts näher, als daß man die chemische Arbeit der Kohlensäurezerlegung den sogenannten chemischen Strahlen des Sonnenlichtes zuschrieb und dabei die im Blau und Violett liegenden, stark brechbaren

Strahlen für den wirksamen Teil des Sonnenspektrums hielt. War es doch bekannt, daß gerade diese Strahlen chemische Umsetzungen, wie zum Beispiel die des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, des Chlorknallgases usw. bewirken. Das Experiment jedoch entschied gegen diese Erwartungen, indem sich überraschenderweise zeigte, daß sich die Kohlensäurezersetzung jedenfalls nicht in erster Linie unter dem Einfluß dieser chemischen Strahlen vollzieht, sondern daß dabei in viel höherem Grade die weniger brechbaren, stark leuchtenden, im Gelb und Rot liegenden Strahlen des Spektrums beteiligt sind. Nichtsdestoweniger zeigte sich, daß auch die chemischen Strahlen an der Erzeugung organischer Substanz wahrscheinlich insofern beteiligt sind, als sie durch das mit den Eigenschaften der Fluoreszenz ausgestattete Chlorophyll in Strahlen von geringerer Brechbarkeit umgewandelt werden und sich in dieser Form dem direkt wirksamen Teile des Spektrums zugesellen.

Die Menge der organischen Substanz, die in einem gegebenen Zeitraume unter sonst günstigen Bedingungen erzeugt werden kann, hängt selbstverständlich in erster Linie von der Intensität der verfügbaren Lichtquelle ab. Schon die landwirtschaftliche Erfahrung hat gelehrt, daß in Jahren, in denen der Himmel während der hauptsächlichsten Wachstumsperiode vorwiegend bewölkt und die Besonnung gering ist, auf den Wiesen ein Futter von wesentlich geringerer Nährkraft erzeugt wird als in Jahren mit ausgiebigem Sonnenschein. Die Güte der Trauben und des daraus gewonnenen Weines steht gleichfalls in Abhängigkeit von der Belichtung. Das Sonnenlicht ist eine Hauptbedingung für die Erzeugung organischer Substanz, sowohl in bezug auf ihre Menge wie Beschaffenheit.

Einen Ersatz dafür zu schaffen ist bis jetzt nur für die Kulturen in Gewächshäusern gelungen, indem hier elektrische Lampen an die Stelle der Sonne treten können. Direkt vom elektrischen Lichte getroffen werden die Pflanzen zwar geschädigt, indem die Blätter erkranken und abfallen, eine Wirkung, die auf übergroßen Reichtum des elektrischen Lichtes an den brechbaren und Mangel an roten Strahlen beruht. Nach Einschaltung matter Glasscheiben zwischen dem Bogenlicht und den Pflanzen übt dieses Licht aber einen so günstigen Einfluß auf das Wachstum aus, daß man mit seiner Hilfe sich von Klima und Jahreszeit unabhängig machen kann. Auch andere Lichtquellen wie das Magnesiumlicht, das Drummondsche Kalklicht, sogar das Gaslicht sind imstande, grüne Pflanzen zur Kohlensäurezersetzung zu befähigen.

Erzeugnisse der Assimilationstätigkeit.

Die organische Substanz, die in den belichteten grünen Zellen erzeugt wird, besteht, nach mikroskopischen Beobachtungen zu urteilen, zumeist aus Stärkemehl. Mit dem bewaffneten Auge läßt sich verfolgen, wie unter dem Einflusse der Belichtung in grünen Zellen, innerhalb der sogenannten Chlorophyllkörner allmählich winzige Körnchen von Stärkemehl auftreten, die bei längerer Verdunkelung wieder verschwinden, bei erneuter Lichteinwirkung von neuem erzeugt werden. Abgeschnittene Blätter, durch längeres Verweilen im Dunkeln stärkefrei gemacht und alsdann in kohlensäurehaltiger Atmosphäre dem Lichte ausgesetzt, füllen ihre Gewebe überall da mit Stärkekörnchen, wo sie vom Licht

getroffen werden, während sie an den Stellen, von denen man mit Hilfe undurchsichtiger Gegenstände das Licht abhielt, stärkefrei bleiben. Das erste nachweisbare Erzeugnis der Kohlensäurezersetzung ist in dem geschilderten Falle und bei der überwiegenden Mehrzahl der Pflanzenarten das Stärkemehl, in anderen Fällen Zuckerarten oder ein anderes Kohlehydrat, auch Fett. Über den Verlauf des Assimilationsprozesses und über die Zwischenprodukte, die etwa zwischen der Kohlensäure und den Kohlehydraten liegen, läßt sich gegenwärtig nichts Sicheres aussagen. Unter mancherlei Hypothesen über diesen Vorgang hat wohl die Baeyersche, neuerdings von J. Reinke wieder aufgestellte die größere Wahrscheinlichkeit für sich; aus dem Kohlensäurehydrat soll unter der Mitwirkung des Chlorophylls Sauerstoff abgespalten und Formaldehyd gebildet werden, das sehr rasch durch Polymerisation in Glykose übergeht. Flüchtige Stoffe, die mit den Aldehyden manche Eigenschaften gemeinsam haben, kommen in der Tat in vielen grünen Pflanzen vor.

Ernährung der Pflanzen mit Stickstoff.

Unter den organischen Zellbestandteilen der Pflanzen finden sich nun nicht bloß solche, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch noch ein viertes Element, nämlich Stickstoff enthalten. Auf welche Weise dieses Element assimiliert wird, schien in Anbetracht des Reichtums der Atmosphäre an Stickstoff anfänglich sehr nahe zu liegen. Vereinzelte Beobachtungen von Priestley und Ingen-Housz deuteten in der Tat darauf hin, daß der freie Stickstoff der Luft von den Pflanzen assimiliert werden könne. Genauere Untersuchungen von de Saussure widerlegten diese Ansicht sehr bald, aber vollkommen sichere Schlußfolgerungen ermöglichte erst Boussingault, der in den Jahren 1851—54 aus Samen eine Reihe von Pflanzen in stickstoffreien Mischungen von Sand und Bimssteinpulver mit Stallmistasche in luftdichten Glaskästen zog und Sorge dafür trug, daß die eingeführte Luft weder Ammoniak noch Salpetersäure enthielt. Obgleich bei dieser Versuchsanstellung die Pflanzen an Trockensubstanz zunahmen, war trotz der großen Menge freien Stickstoffs in der zugeführten Luft eine Vermehrung der stickstoffhaltigen organischen Substanz nicht eingetreten, indem in der Aussaat und in der Ernte der gleiche Gehalt an gebundenem Stickstoff festgestellt wurde. Nach dieser Beweisführung, die später von anderen, insbesondere von Lawes, Gilbert und Pugh, wiederholt wurde, galt es als feststehend, daß der freie Stickstoff der Luft an der Ernährung der grünen Pflanze keinen Anteil habe.

Lange vor dieser Erkenntnis hatte die landwirtschaftliche Erfahrung bereits dazu geführt, Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen als die Nahrungsmittel zu betrachten, aus denen die Pflanze ihren Stickstoffbedarf zu decken vermag. Die günstige Wirkung, die man bei der Anwendung ammoniakhaltiger tierischer Auswurfstoffe als Dünger beobachtet hatte, die weite Verbreitung des Ammoniaks im Boden und in den natürlichen Gewässern, verleitete indessen dazu, die Hauptrolle bei der Stickstoffernährung der Pflanzen anfänglich dem Ammoniak zuzuschreiben, wenngleich man damit eine Mitbeteiligung der Salpetersäure nicht in Abrede stellen wollte. Zu der Annahme, die dem Ammoniak die erste Stelle in der Stickstoffernährung der Pflanzen

einräumte, trug auch hauptsächlich der Umstand bei, daß man schon lange für den Nachweis des Ammoniaks sehr empfindliche Reaktionen kannte, während für die Salpetersäure ein gleiches erst später erreicht wurde, und daß man den Vorgang der Nitrifikation nicht genügend klar überschaute. Salpeter stand bereits mehrere Dezennien in Verwendung als Düngemittel, als Boussingault 1860 den Nachweis führte, daß Salpeterstickstoff, den Pflanzen als alleinige Stickstoffquelle dargeboten, zu einer vollkommen normalen Entwicklung ausreicht. Es gelang dem genannten Forscher, Kresse und Sonnenblumen in ausgeglühtem, also vollkommen stickstoffreiem Boden zu ziehen, wenn etwas Salpeter den Wurzeln zugeführt wurde; der Stickstoffgehalt der ausgelegten Samen vermehrte sich dabei um mehr als das Fünfzigfache, während ohne die Salpeterzugabe die Pflanzen höchst kümmerlich vegetierten und ihren Stickstoffgehalt nicht wesentlich veränderten. Das ganz gleiche Ergebnis wurde nachmals von einer ganzen Anzahl anderer Forscher erhalten, insbesondere auch von Knop bei der Kultur der Pflanzen in wäßrigen Lösungen, denen außer salpetersauren Salzen keine andere Stickstoffnahrung dargeboten worden war.

Während so mit aller Bestimmtheit nachgewiesen wurde, daß die Pflanzen ihren gesamten Stickstoffbedarf den Verbindungen der Salpetersäure zu entnehmen vermögen, verliefen die Untersuchungen mit Ammoniaksalzen zunächst nicht in der erwarteten Weise. In den meisten Fällen zeigten die Pflanzen, die den Stickstoff ausschließlich in der Form von Ammoniak erhielten, im Vergleich zu den Salpeterpflanzen eine kümmerliche Entwicklung; bei den Versuchen in wäßrigen Nährlösungen mußten bei ihnen die Lösungen häufig erneuert, abgestorbene faulende Wurzeln entfernt werden und anderes mehr, und trotzdem blieben die Pflanzen in ihrem Wachstum zurück. Erscheinungen dieser Art sind freilich, wie allmählich bekannt geworden, nicht der Form des dargebotenen Stickstoffs als solcher, sondern einigen Nebenumständen zuzuschreiben, die man namentlich bei der Anwendung der Wasserkultur schwer vermeiden kann. Wird aus Ammonium-Sulfat, -Chlorid oder -Phosphat das Ammoniak von den Wurzeln aufgenommen, so bleibt die vorher damit verbundene Säure, da sie von der Pflanze nicht immer verwendet werden kann, zurück und die Lösung nimmt alsdann im Laufe der Zeit eine so stark sauere Beschaffenheit an, daß die Wurzeln beschädigt werden. Bei der Anwendung von salpetersauren Salzen bestehen diese Nachteile nicht, weil man diese Säure an solche Basen (Kali, Kalk) gebunden verabreichen kann, die ihrerseits selbst Pflanzennährstoffe sind, aufgenommen werden und die Reaktion der Lösung nicht stark beeinflussen können. Unter den natürlichen Verhältnissen des Pflanzenbaues sind freilich derartige Störungen fast immer ausgeschlossen, weil freie Mineralsäuren wie auch freie Alkalien sehr bald durch Umsetzung oder Vereinigung mit Bodenbestandteilen zum Verschwinden gebracht werden.

Der Beweisführung, daß das Ammoniak geeignet sei, die Pflanzen mit Stickstoff zu versorgen, ist später noch eine weitere Schwierigkeit erwachsen, indem erkannt wurde, daß Ammoniakverbindungen sowohl im Boden, wie auch

in wäßrigen Lösungen durch gewisse Bakterien verhältnismäßig leicht und rasch in Salpetersäure umgewandelt werden können. Strenge Beweiskraft ist demnach nur solchen Untersuchungen zuzuerkennen, in denen die Tätigkeit nitrifizierender Mikroorganismen gänzlich ausgeschlossen wurde. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel haben Pitsch und A. Müntz und auch Gerlach gezeigt, daß das Ammoniak den Pflanzen in der Tat den gesamten Bedarf an Stickstoff liefern kann. Jedweder Zweifel an der Fähigkeit der Pflanzen Ammoniak zu verarbeiten wurde durch eine Beobachtung A. Mayers behoben, der jungen Kohl- und Weizenpflanzen beträchtliche Mengen Stickstoff durch Bestreichen der Blätter mit kohlensaurem Ammoniak zuführte und die Umwandlung dieses Stickstoffträgers in organische stickstoffhaltige Substanz analytisch nachwies.

Unter den gewöhnlichen Verhältnissen des Ackerbaues wird in Anbetracht der kräftigen Nitrifikation in den meisten Bodenarten der bei weitem größte Teil des Stickstoffs von den Pflanzen jedenfalls in Form von Salpetersäure aufgenommen. Doch läßt sich voraussehen und es ist auch festgestellt worden, daß Pflanzen, die in sumpfigen und moorigen Bodenarten gedeihen, nicht bloß die Fähigkeit besitzen, Ammoniak aufzunehmen, sondern wegen der Unmöglichkeit einer Salpeterbildung in derartigen Böden geradezu auf das Ammoniak angewiesen sind. Auch stickstoffhaltige organische Stickstoffverbindungen, namentlich solche, aus denen sich leicht Ammoniak abspalten läßt, sind befähigt, die Pflanzen mit Stickstoff zu versorgen. So ist nachgewiesen, daß Harnstoff, Glykokoll, Asparagin, Glutamin von den Wurzeln ohne vorherige Zersetzung aufgenommen werden und der Pflanze als Stickstoffquelle dienen können, während es für einige andere Stickstoffsubstanzen, wie Harnsäure, Koffein, Cinchonin, Chinin, wahrscheinlich gemacht worden ist, daß sie an der Stickstoffernährung der Pflanzen nicht teilnehmen können.

Aufnahme von elementarem Stickstoff.

Obgleich es nun durch die Untersuchungen von Boussingault, sowie von Lawes, Gilbert und Pugh unumstößlich sichergestellt zu sein schien, daß die Pflanzen nicht imstande seien, den freien atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren, hielt man unter den Landwirten dennoch daran fest und wurde namentlich durch gewisse Erfahrungen mit den kleeartigen Gewächsen immer und immer wieder darauf hingewiesen, daß namentlich dem Klee außer den bekannten noch andere Stickstoffquellen zur Verfügung stehen müßten. Man hatte erfahren, daß man dem Klee eine Stickstoffdüngung gar nicht zuzuführen brauchte und dennoch Erträge von so hohem Stickstoffgehalt wie von kaum einer anderen Feldfrucht erzielte; man beobachtete regelmäßig, daß nach dem Anbau von Klee trotz der Entnahme sehr stickstoffreicher Ernten der Boden ertragsfähiger wurde und einer Düngung für die nächste Frucht nicht bedurfte. Die naheliegende Vermutung, daß die kleeartigen Gewächse imstande seien, den freien Stickstoff der Luft zu binden und zu verwerten, wurde freilich oft ausgesprochen, aber niemand fand sich zunächst, der das Rätsel zu lösen vermochte. Die älteren Versuche von Boussingault, der auch Papilionaceen benutzt hatte, und die Ausführungen Liebigs über diesen Gegenstand schienen

von einer Unanfechtbarkeit, daß man es überhaupt nicht wagte, in eine Nachprüfung dieser Arbeiten einzutreten. Ein Zufall war es, der im Jahre 1886 Hellriegel auf den richtigen Weg brachte. Während die Getreidearten und Hackfrüchte eine strenge Abhängigkeit der Erträge von der ihnen zur Verfügung stehenden Stickstoffmenge erkennen ließen, wollten sich die Leguminosen dieser Gesetzmäßigkeit nicht fügen, sondern gediehen ohne Stickstoffzufuhr, in reinem Sande gezogen, zuweilen üppiger als nach ausreichender Stickstoffdüngung. Des Rätsels Lösung fand sich in einer ganz unerwarteten Richtung. Hellriegel fand, daß die von ihm benützten Leguminosen: Erbsen, Serradella und Lupinen auf sterilisiertem Boden sich in der Stickstoffernährung den Zerealien vollkommen gleich verhielten und Erträge lieferten, die der Stickstoffzufuhr annähernd proportional waren. In nicht sterilisiertem Boden aber vermochten die Leguminosen unter gewissen Umständen selbst dann zu wachsen, wenn er frei von assimilierbaren Stickstoffverbindungen war oder nur Spuren von ihnen enthielt, und zwar insbesondere dann, wenn die Versuchskulturen während der Vegetation unbedeckt im Freien gehalten wurden, und sicher dann, wenn man dem stickstofflosen Bodenmaterial den durch Anrühren mit destilliertem Wasser und Absitzenlassen bereiteten Aufguß von einer geringen Menge (1—2 ‰) eines zweckmäßig gewählten Kulturbodens beigab. Die Leguminosen brachten es in letzterem Falle nicht nur in der Regel zu einer durchaus normalen, sondern ausnahmsweise bisweilen zu einer auffallend üppigen Entwicklung, und in ihren Ernteprodukten ließ sich häufig ein sehr hoher Stickstoffmehrgehalt nachweisen, der aus dem Boden nicht stammen konnte.

Der eigentümliche, sehr bedeutende Einfluß, den die Zugabe einer geringen Menge Bodenaufguß auf das Wachstum und die Stickstoffaufnahme der Leguminosen ausübte, ließ sich nicht erklären durch den Gehalt des Aufgusses an Stickstoff oder anderen Pflanzennährstoffen. Wurde der Aufguß gekocht oder auch nur auf 70° C erhitzt, so verlor er seine Wirksamkeit gänzlich und ausnahmslos. Auch wurde ein und dieselbe Leguminosenart durch Bodenaufgüsse verschiedener Herkunft sehr ungleich beeinflußt, und ein und derselbe Aufguß wirkte auf verschiedene Leguminosenarten durchaus verschieden. So beförderte der Aufguß von einem vorzüglichen Zuckerrübenboden, in dem Erbsen und verschiedene Kleearten seit langer Zeit in die regelmäßige Fruchtfolge eingeschoben, Serradella und Lupinen aber noch niemals angebaut waren, das Wachstum und den Stickstoffgehalt der Erbsen sicher und in bedeutendem Grade, hatte aber in der geringen Menge, in der er angewandt wurde, für die Entwicklung der Serradella und Lupine nie die geringste Wirkung.

Das durch Zufuhr von Bodenaufguß bedingte Wachstum der Leguminosen in einem stickstoffreien Bodenmaterial unterschied sich von ihrer Vegetation in einem sterilisierten, mit Nitraten versehenen Boden wesentlich und schon äußerlich sichtbar dadurch, daß im ersten Falle nach der Keimperiode in der Regel ein eigentümlicher, von sehr charakteristischen Erscheinungen begleiteter Hungerzustand eintrat, dem dann nach kürzerer oder längerer Zeit eine sehr kräftige und rasche Entwicklung folgte.

In sterilisiertem und während der Vegetationszeit steril erhaltenem oder mit einem unwirksamen Aufguß versehenen Boden wurde das Auftreten von Wurzelknöllchen bei den Leguminosen nicht bemerkt, gleichgültig ob der Boden stickstofflos war und die Pflanzen darin langsam verhungerten oder ob er mehr oder weniger Nitrate enthielt und die Pflanzen infolgedessen mehr oder weniger gute Entwicklung erreichten. In nicht sterilisiertem, mit einem wirksamen Bodenaufguß versetzten Bodenmateriale war dagegen die Bildung normal entwickelter Wurzelknöllchen stets nachweisbar, und hiermit war eine erhebliche Assimilation von Stickstoff, dessen Quelle im Boden nicht zu suchen war, immer verbunden. Die Knöllchenbildung ließ sich bei einer und derselben Leguminosenpflanze an der einen Hälfte des Wurzelsystems hervorrufen, an der anderen verhindern dadurch, daß man die erste in eine stickstoffreie, mit etwas Bodenaufguß vermischte und nicht sterilisierte, die andere in eine ganz gleich zusammengesetzte, aber durch Kochen sterilisierte Nährlösung eintauchen ließ. Die Entwicklung der Wurzelknöllchen erfolgte sehr früh, schon in dem vorbezeichneten Hungerstadium, in dem die Pflanzen, um ihr Leben zu fristen, ihre notwendigen Assimilationsorgane resorbieren mußten. Ein deutliches Wachstum der Leguminosen in stickstoffreiem Boden fand immer erst nach Bildung der Wurzelknöllchen statt.

Lebhaftes Wachstum der Leguminosen mit erheblicher Stickstoffaufnahme in stickstoffreiem Boden ließ sich auch dann erzielen, wenn man sie in einer von Stickstoffverbindungen gereinigten Atmosphäre oder in einem beschränkten Luftraume wachsen ließ, der ihnen nur Spuren gebundenen Stickstoffs liefern konnte.

Durch die eben vorgeführten Ergebnisse der Untersuchungen Hellriegels ist die Frage nach der Stickstoffversorgung der Leguminosen, die die Forschung ein halbes Jahrhundert lang in Spannung gehalten hatte, in ihren Hauptzügen klar beantwortet worden. Die Assimilation des freien Stickstoffs ist bei diesen Pflanzenarten an Mikroorganismen geknüpft, die nach ihrem Eindringen in die Wurzeln Knöllchen erzeugen und freien Stickstoff der Luft binden, den sie in irgend einer Form den Wirtspflanzen zur Verfügung stellen. Die eingehende Verfolgung der Beobachtungen Hellriegels durch eine sehr große Zahl anderer hat dann ergeben, daß es sich hierbei um eine Bakterienart (Bacterium Radicicola, Beijerinck) handelt, die nach ihrem Eintreten in die jungen Wurzeln sich so außerordentlich stark vermehrt, daß ihr Protoplasma mit dem der Wurzelzellen gewissermaßen verschmilzt und in einem späteren Stadium ihrer Entwicklung, in der Form der sogenannten Bakteroiden, freien Stickstoff in organische Verbindungen überführt. Nach den Untersuchungen Fr. Nobbes zeigt sich, daß eine Zuführung dieser Bakterien zu den Wurzeln nur dann von einer sicheren Wirkung ist, wenn die Pflanzen mit Bakterien aus Knöllchen der eigenen Art geimpft werden, daß es also verschiedene Rassen dieser Bakterien geben muß, die wahrscheinlich durch Anpassung an bestimmte Wirtspflanzen entstehen. So blieben z. B. Pisumbakterien vollständig unwirksam bei Trifolium, Medicago, Robinia, Anthyllis und Ornithopus, wirkten aber außer

bei Pisum auch auf Vicia und Phaseolus. In den Kulturböden scheinen aber indifferente Bakterienformen vorzukommen, die die Fähigkeit haben, sich an mancherlei, wenn auch nicht an alle Leguminosenarten anzupassen.

Die Hellriegelschen Entdeckungen haben nun auch auf den Weg zu besonderen praktischen Maßnahmen in der Landwirtschaft geführt. Während es früher nicht gelungen ist, gewisse Leguminosen, zum Beispiel Serradella, in Gegenden zu bauen, wo sie bis dahin nicht angebaut worden waren, hat man jetzt in der Impfung der Samen oder des Bodens mit virulenten Reinkulturen der betreffenden Bakterienart oder auch in der Zumischung von etwas Boden, auf dem jene Leguminosen bereits heimisch waren, die Mittel und Wege erkannt, die trotz mancher unvermeidlicher Mißerfolge doch die Aussicht eröffnet haben, das Gedeihen solcher auf einem gegebenen Boden neuanzusiedelnder Leguminosen sicherzustellen.

Es mag noch Erwähnung finden, daß die geschilderte Eigentümlichkeit, in Symbiose mit Bakterien freien Stickstoff zu assimilieren, nicht allein auf die Leguminosen beschränkt ist, sondern auch bei einigen anderen Pflanzenarten (so z. B. bei der Erle, Ölweide) beobachtet wurde. Wir haben an dieser Stelle jedoch den Kulturpflanzen unsere besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Zerstörung von organischer Substanz in der Pflanze.

Neben der Produktion organischer Substanz, die durch die Zersetzung von Kohlensäure und Wasser und die Verarbeitung von Salpetersäure und Ammoniak, sowie bei der großen Gruppe der Leguminosen durch Bindung freien Stickstoffs vor sich geht, findet in den Pflanzen ein ununterbrochener Verbrauch der neugebildeten Substanz statt. Die Erhaltung des Lebens und die in jedem lebenden Organismus, ob Tier oder Pflanze, niemals aufhörenden stofflichen Veränderungen bedürfen einer Energiequelle, die bei den höheren Pflanzen in der aufgespeicherten organischen Substanz zu suchen ist. Selbst in dem latenten Lebenszustande, in dem sich die Samen befinden, werden ständig, wenn auch nur sehr geringe Mengen organischer Substanz zerlegt. Nach dem Erwachen des Lebens, bei der Quellung und Keimung der Samen, steigert sich die Stoffzersetzung in beträchtlichem Umfange, und später, nach der Ausbildung der chlorophyllführenden Assimilationsorgane, bleibt der Stoffverbrauch bestehen, nur wird er, solange das Licht auf die Pflanzen einwirkt, insofern verdeckt, als die Assimilation den Verbrauch unter gewöhnlichen Verhältnissen immer übertrifft. Dieser Stoffverbrauch betrifft sowohl die stickstoffreie wie die stickstoffhaltige organische Substanz. Die im Assimilationsvorgang entstandenen Kohlehydrate oder Fette zerfallen unter Sauerstoffaufnahme in Kohlensäure und Wasser, und die stickstoffhaltigen Assimilationsprodukte, zu denen in erster Linie die eiweißartigen Verbindungen zu rechnen sind, werden zerlegt und liefern eine Reihe von Spaltungsstücken, die man auch außerhalb der lebenden Zelle durch Hydrolyse der verschiedenen Eiweißstoffe darstellen kann. Zu diesen Spaltungsprodukten gehören Asparagin, Glutamin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und andere. Die meisten dieser Stoffe werden von der Pflanze wieder zurückverwandelt in Eiweißkörper und sind früher nur als eine Form betrachtet worden, in der

die stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzen nach den Verbrauchsorten transportiert werden. Manche Eiweißzersetzungsprodukte, darunter das Asparagin, Glutamin, Betain und andere, behalten dauernd ihre Form, namentlich in solchen Pflanzen, die wasserreiche Organe (Rüben, Früchte) bilden. Sehr reich an solchen nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen sind ferner die Pflanzenteile, die ein besonders lebhaftes Wachstum aufweisen, wie alle Keimlinge, jungen Triebe und sich entfaltende Blatt- und Blütenknospen. Nicht eiweißartige stickstoffhaltige Verbindungen gehören demnach nicht, wie man früher wohl annahm, zu den selteneren Pflanzenstoffen, sondern sie besitzen, wie Kellner gezeigt hat, eine ganz allgemeine Verbreitung im Pflanzenreiche.

Mineralische Bestandteile der Pflanzen.

Zu den Bestandteilen, die man in den Pflanzen regelmäßig vorfindet, gehören außer den stickstoffreien und stickstoffhaltigen organischen Substanzen noch eine Reihe mineralischer Stoffe: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganverbindungen, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlor. Die rätselhafte Lebenskraft war es wiederum, die vor der Entwicklung der Naturwissenschaften für die Herkunft und Erzeugung aller dieser Stoffe verantwortlich gemacht wurde. De Saussure ahnte wohl die Bedeutung der Mineralstoffe, indem er 1804 schrieb: „Bevor wir zu unverständlichen, wunderlichen und allen bekannten Beobachtungen widersprechenden Verwandlungen unsere Zuflucht nehmen, wollen wir uns erst genau versichern, daß die Pflanzen diese Stoffe aus den Umgebungen, in denen sie sich befinden, nicht schöpfen können.“ Auch der Ansicht, daß die Mineralsubstanzen nur zufällige Bestandteile der Pflanzen seien, trat er entgegen und wollte sie nur gelten lassen für die Stoffe, die sich nicht immer in den gleichen Pflanzen vorfinden, nicht aber für die ständig darin auftretenden. Entscheidende Beweise für diese Auffassung beizubringen gelang freilich de Saussure ebensowenig wie denen, die in der Folgezeit denselben oder ähnlichen Ansichten huldigten. Immerhin hatten Humphrey Davy, besonders aber Sprengel, gestützt auf landwirtschaftliche Beobachtungen, der letzte auch auf Grund einer großen Anzahl von Aschenanalysen, mit aller wünschenswerten Deutlichkeit die Nützlichkeit und Notwendigkeit der Mineralstoffe für das Gedeihen der Pflanzen hervorgehoben.

Zum vollen Siege wurde die „Mineralstofftheorie“ aber erst 1840 durch Liebig geführt, der ohne neue Beobachtungen, allein durch die überzeugende Art seiner Darstellung — die allerdings nur dadurch ermöglicht wurde, daß Liebig den in Betracht kommenden Dingen, wie keiner vor ihm, auf den Grund schaute und ihre Tragweite abzuschätzen wußte, — und durch die Macht seiner Autorität auch diesem Teile der Pflanzenernährungslehre Geltung verschaffte. Der wirkliche Nachweis der Herkunft und der Notwendigkeit der Mineralstoffe wurde erst 1842 geliefert, nachdem die Universität Göttingen die Preisfrage gestellt hatte: „ob die sogenannten unorganischen Elemente, welche in der Asche der Pflanzen gefunden werden, auch dann in den Pflanzen sich finden, wenn sie ihnen nicht dargeboten werden, und ob jene Elemente so wesentliche Bestandteile des vegetabilischen Organismus seien, daß dieser sie zu seiner

völligen Ausbildung bedürfe". A. F. Wiegmann und B. Polstorff lösten die Aufgabe, indem sie unter anderem Kressesamen in fein geschnittenen Platindraht aussäten und darin keimen und wachsen ließen, wobei sie nur destilliertes Wasser zugaben. Der Aschengehalt der so aufgezogenen Pflänzchen deckte sich genau mit dem Aschengehalt der Aussaat und ließ keine Vermehrung erkennen. Damit war dem Glauben an die Erzeugung der Mineralstoffe im Pflanzenleibe endgültig das Fundament entzogen. Bald folgten weitere Beweise durch Kulturen in reinem Quarzsand unter Ausschluß oder Zugabe von Aschenbestandteilen bei Zufuhr von reinem Wasser. Die üppige Entwicklung bei Gegenwart der pflanzlichen Mineralbestandteile und die kümmerliche Entfaltung der Pflanzen in Abwesenheit dieser Stoffe verschaffte der „Mineralstofftheorie" bald allgemeine Annahme.

Die Forschungsmethoden, die bei diesen Arbeiten zur Anwendung kamen, erfuhren dabei nach und nach eine große Vervollkommnung. Die Kulturen im Quarzsande machten noch Platz den Kulturen in Nährstofflösungen. Wohl hatte man es schon lange Zeit vorher versucht, Pflanzen in Fluß- oder Regenwasser zu ziehen, de Saussure hatte sogar schon Lösungen verschiedener Salze benutzt, zielbewußt aber wurde diese elegante und durchsichtige Methode erst von J. Sachs und W. Knop in den Jahren 1850—60 in den Dienst der Forschung gestellt. Anfänglich wollte es nicht gelingen, alle die in den Pflanzenaschen regelmäßig aufgefundenen anorganischen Stoffe in einer Lösung zu vereinigen, deren Gehalt an freier Säure gering genug war, um den Wurzeln nicht zu schaden. Da manche unter diesen Stoffen, wie Kalk, Eisenoxyd, Phosphorsäure, in der Form, in der man sie anwenden zu müssen meinte, nebeneinander in Lösungen nicht bestehen konnten, sondern sich gegenseitig ausfällten, so versuchte J. Sachs, diese Salze in verschiedenen Lösungen, nacheinander den Pflanzen darzubieten, und hatte mit diesem Verfahren der „fraktionierten Lösungen" Erfolg. Knop überwand die angedeuteten Schwierigkeiten und stellte eine ihrem Zweck vorzüglich entsprechende Nährstoffmischung her, die aus 4 Teilen Calciumnitrat, 1 Teil Kaliumnitrat, 1 Teil Monokaliumphosphat und 1 Teil Magnesiumsulfat bestand. Diese Mischung in einer Stärke von 0,5 bis 5 in 1000 Teilen Wasser aufgelöst und mit ein wenig gefälltem reinem Ferriphosphat versetzt, ist dann in der Folgezeit, nach der Anpassung an das wechselnde Ziel der Untersuchungen, sehr häufig benutzt worden und hat bei der Erforschung der Notwendigkeit der einzelnen Aschenbestandteile und deren Vertretbarkeit, ihre Aufnahme durch die Pflanze usw. wesentliche Dienste geleistet.

Als unentbehrlich für alle grünen Pflanzen erwiesen sich die Phosphor- und Schwefelsäure, das Kali, der Kalk, die Magnesia und das Eisen. Jedem dieser Stoffe fallen bestimmte, zum Teil freilich noch nicht vollkommen sicher erkannte physiologische Funktionen zu, die von anderen, wenn auch chemisch noch so nahe verwandten Stoffen nicht geleistet werden können. Von der Phosphorsäure weiß man, daß sie an der Zusammensetzung der in den Zellkernen vorkommenden Eiweißverbindungen (Nukleine) beteiligt sowie

Bestandteil anderer anscheinend ebenfalls lebenswichtiger Zellbestandteile (Lecithine und Lecithide) ist. Die Schwefelsäure ist die Form, in der die Pflanzen den zum Aufbau der Eiweißstoffe unbedingt erforderlichen Schwefel aufnehmen. Vom Kali wissen wir nur, daß es in den Pflanzen überall mit den Kohlehydraten vergesellschaftet ist, und haben nur erfahren, daß es sowohl bei der Entstehung, wie auch bei der Wanderung der genannten Stoffgruppe eine wichtige Rolle spielen muß. Noch weniger sind wir über die besonderen Funktionen unterrichtet, die der Kalk und die Magnesia in der Pflanze ausüben, wir wissen nur mit aller Sicherheit, daß alle in dieser Richtung bisher geprüften Pflanzen in ziemlich frühem Entwicklungsstadium zugrunde gehen, wenn ihnen die Aufnahme von Kalk oder Magnesia abgeschnitten wird. Andeutungen über etwaige wichtige Funktionen dieser beiden Nährstoffe liegen wohl vor; so findet man z. B. den Kalk in der Pflanze in großen Mengen an Oxalsäure (zu unlöslichem oxalsaurem Kalk) gebunden, eine Säure, die in freiem Zustande dem Zellinhalte schädlich werden könnte, und die Magnesia hat man neuerdings als integrierenden Bestandteil des Chlorophylls erkennen wollen (Willstätter). Das Eisen spielt bei der Entstehung des Chlorophylls eine wichtige Rolle; ohne Eisenzufuhr entwickeln sich Blätter von blasser, gelblicher Farbe, die Pflanze kränkelt und bringt es zu keiner normalen Erzeugung organischer Substanz.

Außer den eben besprochenen anorganischen Verbindungen, die wir zu den unentbehrlichen Nährstoffen der Pflanzen rechnen müssen, stoßen wir bei der Analyse der Pflanzenaschen ausnahmslos noch auf drei weitere Bestandteile anorganischer Natur, nämlich auf Kieselsäure, Chlor und Natron, von denen es zwar sehr wahrscheinlich ist, daß sie unter gewissen Umständen eine nützliche Rolle im Leben der Pflanze spielen, die aber nicht zu den unentbehrlichen Nährstoffen der Pflanze zählen. Es gelingt nämlich ohne Schwierigkeiten, selbst solche Pflanzen ohne diese drei Stoffe zur vollen Entwicklung und normalen Samenbildung zu bringen, die, unter natürlichen Verhältnissen gewachsen, besonders reich daran sind. Der gewöhnliche Sumpfreis, der in ausgereiftem Zustande in seiner Asche nicht weniger als 80% Kieselsäure enthält, hat in Wasser kultiviert ohne jede Zufuhr dieses Stoffes eine ganz normale Ausbildung erlangt. Früher, als man die Kieselsäure noch für einen unbedingt notwendigen Nährstoff, wenigstens der sogenannten Kieselpflanzen hielt, zu denen man auch die Getreidearten rechnete, hatte man sich die Ansicht gebildet, die Kieselsäure trage wesentlich zu der Festigkeit der Halme bei, verhindere dadurch das Lagern des Getreides und spiele somit eine sehr nützliche Rolle. Diese Ansicht mußte indessen aufgegeben werden, als gezeigt wurde, daß die Festigkeit der Halme und ihr Widerstand gegen das Lagern nicht eine Folge ihres Kieselsäuregehaltes ist, sondern daß die Neigung zum Lagern auf ungenügender Belichtung solcher Pflanzen beruht, die bei üppiger Entwicklung auf dem Felde zu eng beieinander stehen und sich zu sehr gegenseitig beschatten. Solche vergeilten Halme besitzen ein schwammiges, weniger stark verholztes Gewebe und haben die Neigung, sich bei Wind- oder Regendruck zu lagern. Für die Nützlichkeit des Chlors ist irgend ein überzeugender Grund nicht aufgefunden

worden. Dagegen kann man vom Natron annehmen, daß es bei gewissen untergeordneten Vorgängen, zum Beispiel bei der Neutralisation freier Säuren des Pflanzensaftes, das Kali wenigstens teilweise vertreten könne. Bei Versuchen mit Mohrrüben, Runkelrüben und Gerste hat das Natron einen unzweifelhaft günstigen Einfluß auf die Erträge ausgeübt, worüber aber noch weitere Beobachtungen anzustellen sein werden. Von sämtlichen übrigen anorganischen Stoffen, die man in Pflanzen in größeren oder geringeren, vielfach nur minimalen Mengen aufgefunden hat, darf, vielleicht das Mangan ausgenommen, angenommen werden, daß sie als nebensächliche Bestandteile aus der Umgebung der Pflanzen auf dem Wege der Diffusion in die Pflanze eindringen, ohne sich an deren Lebensvorgängen unmittelbar zu beteiligen. Nach einer Hypothese von O. Löw sollen manche von diesen Stoffen, so das Mangan, Fluor, Bor und andere, wenn in genügender Verdünnung dargeboten, eine für die Produktion günstige Reizwirkung ausüben. Die bisher hierüber angestellten Beobachtungen bedürfen indessen noch der Erweiterung.

Nach den Gesetzen der Diffusion kann aus den die Pflanzenwurzel umspülenden Lösungen von jedem diffusiblen Stoffe soviel aufgenommen werden, bis zwischen der Konzentration der Flüssigkeiten innerhalb und außerhalb der Wurzelzellen ein Gleichgewicht eingetreten ist. Sobald durch Verarbeitung und chemische Umwandlung des aufgenommenen Stoffes das Gleichgewicht gestört wird, wird eine weitere Menge desselben Stoffes von außen eintreten können. Darnach darf man sich die Aufnahme der anorganischen Stoffe nicht als einen regellos verlaufenden Vorgang vorstellen, nicht darf man, wie einstens, auf ein „quantitatives Wahlvermögen" der Pflanze schließen, wenn sie aus einer Lösung von dem einen Stoffe viel, von dem anderen wenig aufnimmt, sondern man muß sich dabei vergegenwärtigen, daß nur diejenigen Stoffe, die in den Zellen eine chemische Änderung erleiden, in größeren Mengen in die Wurzelzellen eintreten können. Nicht immer brauchen es somit unentbehrliche Nährstoffe zu sein, die über den ursprünglichen Gleichgewichtszustand hinaus aus der Umgebung aufgenommen werden können, sondern jeder Stoff, der innerhalb des Pflanzengewebes eine chemische oder physikalische Zustandsänderung erfährt. Wenn also eine Pflanzenart die Fähigkeit besitzt, größere Mengen Kieselsäure in unlöslicher Form abzulagern, so wird sie, wenn ihr die Möglichkeit dazu geboten wird, viel davon aufnehmen. So erklären sich jedenfalls eine ganze Anzahl anscheinend merkwürdiger Unterschiede zwischen den verschiedenen Pflanzenarten.

Die Aufnahme derartig nebensächlicher anorganischer Stoffe hat sich noch aus einem anderen Grunde nützlich erwiesen, wie noch kurz auseinandergesetzt werden soll. Nachdem E. Wolff in mehrjährigen Untersuchungen mit Hilfe der Methode der Wasserkultur festgestellt hatte, welche Mengen der unentbehrlichen mineralischen Nährstoffe und des Stickstoffs die Haferpflanze zu ihrer vollkommenen Ausbildung bedarf, versuchte er es nunmehr, Hafer mit diesen Nährstoffmengen (2% Aschenbestandteile auf 100 Teile Trockensubstanz) aufzuziehen. Wider Erwarten gelang dieses trotz vielfacher Abänderung

der Nährstoffmischung nicht, die Pflanzen wuchsen dabei nur kümmerlich. Wurde aber das Gesamtquantum der dargebotenen Mineralstoffe erhöht durch Vermehrung des Kalkes, der Phosphorsäure oder, was hier das wichtigste ist, auch durch Zugabe eines entbehrlichen Aschenbestandteiles, der Kieselsäure, dann brachten es die Haferpflanzen zu einem normalen Gedeihen. Die Menge der den Pflanzen zugänglichen Mineralstoffe darf somit nicht unter ein gewisses Minimum sinken (beim Hafer etwa 3 Teile Asche auf 100 Teile Trockensubstanz), was mit Wahrscheinlichkeit als eine Anpassungserscheinung an die Verhältnisse in der freien Natur gedeutet werden muß, indem der auf dem Felde gewachsene Hafer selten unter 6 Teile Mineralstoffe auf 100 Teile Trockensubstanz enthält.

Das Gesetz des Minimums.

Die Erzeugung organischer Substanz hängt also von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, von denen jeder einzelne bestimmend auf die Größe der Produktion ist. Besteht an dem einen oder anderen dieser Faktoren Mangel, mag es Licht, Wärme, Feuchtigkeit, Stickstoff, Phosphorsäure oder Kali sein, so hängt die Größe der Produktion nur von diesem einen Faktor ab, mögen alle übrigen Verhältnisse noch so günstig gestaltet sein. Das eben angedeutete, bereits von Sprengel erkannte „Gesetz des Minimums", das mit Recht mit dem Namen Liebigs geschmückt ist, da dieser es zuerst auf das klarste und seiner Tragweite bewußt ausgesprochen hat, ist im Laufe der Zeit von außerordentlichem Einfluß auf die landwirtschaftliche Praxis, wie auch ganz besonders auf die Methoden der Versuchsanstellung geworden und verdient trotz seiner Selbstverständlichkeit als oberster Grundsatz für alle Maßnahmen angeführt zu werden, die die Hebung der Pflanzenerträge bezwecken. Es ist das Gesetz mit anderen Worten die Grundlage des Feldbaues und stellt ein Naturgesetz dar, das ohne jede Ausnahme stets und überall volle Gültigkeit behält.

Die Düngung der Kulturpflanzen. Einleitung.

Die Düngung der Kulturpflanzen. Wohl so lange wie der Ackerbau zu den menschlichen Beschäftigungen gehört, weiß man, daß man dem Boden etwas zuführen muß, wenn man dauernd befriedigende Ernten erzielen will. Seit uralten Zeiten bis auf den heutigen Tag benutzt man dazu die Exkremente der Haussäugetiere, deren befruchtende Wirkung sich jedem offenbarte, der Vieh auf seiner Scholle hielt und seine Saaten vor Augen hatte. Mancherlei Gedanken über die Ursache jener befruchtenden Wirkung sind uns aus uralten Urkunden zwar bekannt geworden, haben aber Jahrtausende hindurch einen wesentlichen Einfluß auf die Praxis der Düngung nicht gehabt. Der Chemie war es vorbehalten, auch auf diesem Gebiete neue Bahnen zu erschließen und das älteste Gewerbe des Menschengeschlechtes einem Aufschwung entgegenzuführen, wie man ihn noch vor 60—70 Jahren nicht ahnen konnte. Während vor einem Jahrhundert die Führer auf dem Gebiete der Landwirtschaft, Thaer an der Spitze, Sprengel und die bedeutendsten Naturforscher wie Berzelius, Mitscherlich, Mulder, Boussingault, auch de Saussure noch in dem Humus das Hauptnahrungsmittel der Pflanzen erblickten und nur einzelne unter ihnen es wagten, auch die Aschenbestandteile, die in den Gewächsen regelmäßig gefunden werden, als wichtige Bestandteile der Pflanzennahrung hinzustellen, zeigte erst 1840 der

geniale Liebig, in welchem Irrtum man sich bis dahin befunden hatte: „Die Nahrungsmittel aller grünen Gewächse sind anorganische oder Mineralstoffe, wie Kohlensäure, Ammoniak, Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Kali, Eisen und vielleicht Chlor und Natron. Die Wirkung der tierischen Auswurfstoffe beruht nicht auf der Vermehrung des Humus durch ihre Einverleibung in den Boden, sondern auf den in ihnen enthaltenen Mineralbestandteilen, namentlich den phosphorsauren Salzen von Bittererde und Kalk, kohlensaurem Kalk und kieselsaurem Kali." Der große Meister wies auf die günstige Wirkung der kalireichen Holzasche hin, er lehrte, wie man die Knochen mit Schwefelsäure behandeln und in aufgelöster Form in den Boden bringen müsse, um der Phosphorsäure, die sich mit den basischen Bestandteilen des Bodens verbinde, eine möglichst feine Verteilung zu geben und sie so der Pflanzenwurzel zugänglich zu machen. „Als Prinzip des Ackerbaues muß angesehen werden, daß der Boden in vollem Maße wiedererhalten muß, was ihm genommen wird; in welcher Form dies Wiedergeben geschieht, ob in der Form von Exkrementen, oder von Asche, oder von Knochen, dies ist wohl ziemlich gleichgültig. Es wird eine Zeit kommen, wo man den Acker mit einer Auflösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali), mit der Asche von verbranntem Stroh, wo man ihn mit phosphorsauren Salzen düngen wird, die man in chemischen Fabriken bereitet, geradeso wie man jetzt zur Heilung des Fiebers und der Kröpfe chemische Präparate gibt." Der Umfang, den die Herstellung künstlicher Düngemittel genommen hat, beweist schlagend die Richtigkeit der Voraussage Liebigs.

In einigen anderen Beziehungen aber hatte Liebig, wie wir schon in der Einleitung bemerkten, geirrt. Er hatte die Ansicht vertreten, daß die natürlichen Quellen des gebundenen Stickstoffs (Luft, Niederschläge, Boden) zu einer gedeihlichen Entwicklung der Kulturpflanzen ausreichten und der oft beobachtete günstige Einfluß der in der Düngung gegebenen Ammoniaksalze nicht auf der direkten Versorgung der Pflanzen mit Stickstoff beruhe, sondern auf indirektem Wege, durch Auflösung von Kalkphosphat in der ammonsalzhaltigen Bodenflüssigkeit zustande käme; der Erfolg der Düngung beruhe in erster Linie auf dem Ersatz der durch die Ernten entzogenen Mineralstoffe, nicht aber auf dem Ersatz des Stickstoffs, der „aus einer Quelle stammt, die immer und ewig fließt und die unerschöpflich ist". „Es ist für die Agrikultur von der größten Wichtigkeit zu wissen, daß die Zufuhr von Ammoniak für die meisten Kulturgewächse unnötig und überflüssig sei, daß der Wert eines Düngers, wie in Frankreich und Deutschland als Regel gilt, nicht beurteilt werden darf nach seinem Stickstoffgehalte, daß er diesem Stickstoffgehalte nicht proportional sei." Solche und ähnliche Aussprüche Liebigs stießen auf den lebhaftesten Widerspruch und verwickelten ihn in eine lange literarische Fehde mit J. B. Lawes in Rothamsted (England), A. Stöckhardt in Tharandt, E. Wolff und Walz in Hohenheim, Alexander Müller in Chemnitz und anderen. Sieger und Besiegte gab es allerdings kaum in diesem denkwürdigen Kampfe, obgleich es zum Schluß den Anschein hatte, als ob Liebig die Siegespalme zugefallen sei. In Wirklichkeit aber half dem streitgewandten Liebig das Gesetz

des Minimums (S. 446) aus arger Verlegenheit; er stellte schließlich den unanfechtbaren Satz auf: die Ammoniaksalze hätten keine dauernde Wirkung, wenn sie allein, ohne Mineraldünger zur Verwendung kämen. Der Streit um nichts, wie dieser Meinungsaustausch nach der ihm von Liebig gegebenen schließlichen Wendung genannt zu werden verdient, hatte trotz alledem den gewaltigen Erfolg, in weiten Kreisen der Wissenschaft und landwirtschaftlichen Praxis das lebhafteste Interesse für diese und ähnliche Fragen hervorzurufen. Fast könnte man sagen, die damalige gebildete Welt hätte, wesentlich veranlaßt durch den großen Namen und die glänzende Dialektik Liebigs, zwei Lager bezogen, das der „Stickstöffler" und das der „Mineralstöffler" (S. 415). In der Anregung und Aufklärung, die der denkwürdige Streit verbreitete, lag ein gewichtiger Grund für die so raschen Erfolge, die den agrikulturchemischen Lehren in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in der Praxis der Landwirtschaft beschieden waren (vgl. auch die Einleitung).

Stickstoffdüngung und Mineralstoffdüngung.

Die natürlichen Stickstoffquellen, die auf gewöhnlichem Ackerboden den Kulturpflanzen fließen, setzen sich zusammen aus dem Vorrat an gebundenem Stickstoff, der sich infolge vorausgegangener Düngungen, in der Form von Wurzel- und Stoppelresten und durch andere Vorgänge angesammelt hat, ferner aus den sehr geringen Mengen Stickstoff, die mit den atmosphärischen Niederschlägen in den Boden gelangen, aus den von den Bodenteilchen und von den Pflanzen selbst aus der Luft aufgenommenen Mengen Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure und endlich aus den durch stickstoffbindende Mikroorganismen und Algen aus dem elementaren Stickstoff der Luft erzeugten Stickstoffverbindungen. Abgesehen von den Leguminosen, die von den stickstoffbindenden Bakterien ihrer Wurzelknöllchen mit genügenden Mengen organisch gebundenem Stickstoff versorgt werden, beziehen, soweit unsere Kenntnisse reichen, alle übrigen Kulturpflanzen aus den eben genannten Quellen doch nur so viel Stickstoff, daß ohne eine Stickstoffdüngung ein lohnender Betrieb des Ackerbaues unmöglich wäre. In Rothamsted, wo man auf einem schweren Tonboden seit 1852 Versuche mit alljährlich wiederkehrender, ganz gleichbleibender Düngung ausführt, wurde zum Beispiel in vierzigjährigem Durchschnitt von einer Parzelle, die eine vollständige Mineral- und Stickstoffdüngung erhielt, pro Jahr und englischem Acre 36,5 Bushels Weizenkorn geerntet, während auf einer anderen Parzelle desselben Feldes, bei gleicher Zufuhr von Mineralstoffen, aber ohne Stickstoffdüngung nur 15 Bushels erzeugt wurden, ein gewaltiger Unterschied, der die ertragsteigernde Wirkung des Stickstoffs recht deutlich vor die Augen führt. In der Ernte (Stroh und Korn) der zuletzt erwähnten, ohne Stickstoffdüngung belassenen Parzelle fanden sich durchschnittlich 20,3 Pfund Stickstoff, 12 Pfund waren mindestens in den Drainwässern abgeflossen, woraus sich ein Gesamtverlust von 32,3 Pfund Stickstoff für diese Parzelle berechnet. Zu diesem Betrage waren nach der Analyse des Bodens aus den obersten 27 Zoll — 21,5 Pfund geliefert worden; im Regen und Schnee hatte die Parzelle 5 Pfund und in den ausgesäten Weizenkörnern 2 Pfund Stickstoff erhalten. Dem Verluste von 32,3 Pfund stehen hiernach im ganzen

28,5 Pfund Stickstoff aus dem Boden, dem Saatgut und den atmosphärischen Niederschlägen gegenüber, und nur 3,8 Pfund entstammten anderen Quellen. In der Hauptsache waren es danach alte Vorräte des Bodens an Stickstoff, die von den Weizenpflanzen aufgenommen worden waren. Der Boden verarmte bei fehlender Stickstoffdüngung, man trieb Raubbau. Nicht viel anders lagen die Verhältnisse auf einer Parzelle, die gänzlich ohne jede Düngung blieb und im Durchschnitt der 40 Jahre 13 Bushels Weizenkörner geliefert hatte. Hier erstreckte sich der Raubbau selbstverständlich auch auf die mineralischen Nährstoffe, insbesondere auf Phosphorsäure und Kali. Raubbau ist es auch, wenn man die Felder von Zeit zu Zeit unbepflanzt liegen läßt. Zwar wird während dieser Zeit der Brache der Vorrat an assimilierbaren Nährstoffen im Boden durch Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen und durch die fortschreitende Verwitterung der Gesteinstrümmer vermehrt, und die auf die Brache folgenden Früchte sind dadurch etwas besser gestellt, auf jeden Fall wird der Boden aber durch die Brache seiner Verarmung um einen Schritt näher gebracht, ganz gleichgültig, ob das Land, wie es oft geschieht, in dieser Zeit zur Verbesserung seiner physikalischen Beschaffenheit, zur Vertilgung von Unkräutern und aus besonderen wirtschaftlichen Gründen einer Bearbeitung unterzogen wird oder nicht. Die Brache schafft keine neuen Nährstoffe, sondern macht nur bereits vorhandene beweglich und aufnehmbar und schiebt dadurch den Zeitpunkt, in dem eine weitere Düngung notwendig wird, nur etwas hinaus und birgt namentlich auf den leichteren Böden die Gefahr, daß ein Teil der infolge der vorschreitenden Nitrifikation entstehenden Salpetersäure durch die Sickerwässer dem Boden entzogen wird.

Die natürlichen Quellen der Stickstoff- und Mineralstoffnahrung fließen somit allen Beobachtungen zufolge im allgemeinen nicht reichlich genug, um ohne Zuhilfenahme von Düngemitteln dauernd einen lohnenden Anbau von Pflanzen zu ermöglichen. Selbst auf ursprünglich außerordentlich reichen Bodenarten, wie zum Beispiel auf manchen frisch in Kultur genommenen Urwaldböden oder auf den berühmten russischen Tschernozem (Schwarzerde), ist dem lohnenden Raubbau eine Grenze gezogen, die früher oder später erreicht wird. Von dem Zeitpunkte an, wo auch nur an einem der unentbehrlichen Pflanzennährstoffe Mangel eintritt, sinken nach dem früher erwähnten „Gesetz des Minimums“ (S. 446) die Erträge auf ein Maß, das mit den wirtschaftlichen Zielen des Ackerbaues häufig nicht mehr in Einklang steht. Von diesem Zeitpunkte an tritt das Bedürfnis hervor, den eingetretenen Mangel durch eine Zufuhr geeigneter Nährstoffe auszugleichen.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß unter den unentbehrlichen Nährstoffen einige wenigstens in der Natur und im Boden in so großer Menge vorkommen, daß ihre verstärkte Zufuhr im praktischen Betriebe noch in keinem Falle eine Steigerung der Ernten bewirkt hat. Hierzu gehört vor allem die Kohlensäure. Man hat wohl gemeint, daß leicht zersetzliche organische Stoffe, dem Boden einverleibt, nach ihrer Oxydation die über der Bodenfläche lagernde Luftschicht an Kohlensäure bereichern und die Pflanzen zu einer

gesteigerten Verarbeitung dieses Nährstoffes und zu einer rascheren Erzeugung organischer Substanz befähigen würden. Die Prüfung durch den Versuch hat diese Erwartung getäuscht, die ausgiebigen Luftbewegungen an der Bodenoberfläche scheinen den oberirdischen Pflanzenorganen eine vollständig ausreichende Menge Kohlensäure zuzuführen. Auch andere Nährstoffe, wie die Schwefelsäure, das Chlor und die Eisenverbindungen, meist auch die Magnesia, stehen allen Erfahrungen zufolge den Pflanzen in der Natur in solchen Mengen zur Verfügung, daß sich eine besondere Zufuhr nicht notwendig macht. Dagegen tritt in den meisten Bodenarten ein Mangel an Stickstoff und Phosphorsäure, in vielen auch an Kali und in einigen wenigen auch ein Mangel an Kalk, sehr selten ein Mangel an Magnesia ein. Stickstoff, Phosphorsäure und Kali sind die drei Kernnährstoffe, deren Gehalt den Kulturpflanzen in ausreichender Menge zu bieten die Hauptaufgabe der Düngung ist. Der Landwirt bezeichnet diese drei auch als wichtige Pflanzennährstoffe, nicht weil sie für die Lebensvorgänge in der Pflanze wichtiger sind als die übrigen, sondern weil sie im aufnehmbaren Zustande im Kulturboden häufig in unzureichenden Mengen vertreten sind und von den Kulturpflanzen in n cht unbedeutenden Mengen aufgenommenen werden müssen, wenn sie gut gedeihen sollen. Sie sind deshalb für den Landwirt tatsäch ich wichtiger als die anderen.

Mängel der Düngung in früherer Zeit.

Bis vor weniger als 100 Jahren noch waren es neben kalkhaltigen, erdigen Materialien in der Hauptsache die Auswurfstoffe der Tiere und Menschen, dazu allerhand vegetabilische Erzeugnisse und Abfälle, die als Düngemittel in Anwendung kamen. Freilich reichte der Gehalt der Exkremente an pflanzlichen Nährstoffen zusammen mit allem dem, was durch Verwitterung im Boden verfügbar wurde, zu einem intensiven Betrieb des Ackerbaues nicht aus, weshalb man auch schon zu den Zeiten der „reinen Stallmistwirtschaft" in Europa und der Fäkalienwirtschaft in den ostasiatischen Ländern gelegentlich noch zu mancherlei anderen Hilfsmitteln seine Zuflucht nahm. Nicht alles nämlich, was die Futter- und Nahrungsmittel enthalten, geht in den Kot und Harn über. Der Organismus des wachsenden Tieres behält immer einen Teil des verzehrten Stickstoffs wie namentlich auch der Phosphorsäure im Körper zurück, wie auch in der Milch beträchtliche Mengen dieser Stoffe dem Kreislauf vom Boden in die Nahrung, in den Körper und zurück in den Boden entzogen wird. Auch die Stoffe der Handelsgewächse usw. schlagen zumeist ganz andere Wege ein und gehen dem Boden verloren. Wohl liefern die Grasländereien und Wiesen hierzu wieder einen Zuschuß, aber alles auf diese Weise dem Acker wieder Zugeführte reicht nicht aus, den Entzug zu decken, der in jeder Wirtschaft durch den Verkauf marktfähiger Produkte entsteht. Dazu kam, daß man vor nicht gar langer Zeit noch gar nicht ahnte, welch ungeheuren Verluste besonders an Stickstoff die gewöhnliche Behandlung des Düngers auf seiner Lagerstätte und bei der Unterbringung in den Boden erleidet.

Behandlung des Stallmistes.

Bei der außerordentlichen Wichtigkeit, die eine rationelle Behandlung des Stalldüngers für die Landwirtschaft besitzt, haben Agrikulturchemiker aller Länder sich bemüht, den Veränderungen nachzugehen, die dieser Dünger

auf seiner Lagerstätte erleidet, und die Bedingungen zu ermitteln, unter denen schädliche Veränderungen vermieden werden können. Die mit Einstreumaterialien (Stroh, Laubstreu, Moostorf u. a.) vermischten, mit Harn getränkten Auswurfstoffe der landwirtschaftlichen Nutztiere unterliegen nämlich auf der Düngerstätte einer heftigen, sehr rasch verlaufenden Zersetzung durch Mikroorganismen, die Ströme von Kohlensäure, auch etwas Methan erzeugen und namentlich die stickstoffhaltigen Bestandteile der flüssigen Ausscheidungen in kohlensaures Ammoniak, das der Verdunstung unterliegt, zersetzen. Von dem ursprünglich im frischen Dünger enthaltenen Stickstoff kann auf diese Weise mehr als die Hälfte verschwinden. Alle Bemühungen, diesen Verlusten, die für gar nicht besonders große landwirtschaftliche Bezirke Millionen betragen, durch chemische Konservierungsmittel vorzubeugen, haben keinen nennenswerten Erfolg gehabt. Freilich gelingt es, nach Versuchen, den flüchtigen Nährstoff z. B. mit Hilfe von Schwefelsäure und Phosphorsäure oder den sauren Salzen dieser Säuren vollständig festzuhalten, man hat sich aber dennoch veranlaßt gesehen, von der Anwendung solcher Mittel, die auch den zweifellos nützlichen Bakterien den Lebensfaden abschneiden, abzusehen, besonders weil der so behandelte Stalldünger im Acker zu langsam zur Wirkung kommt. Andere ammoniakbindende Stoffe, wie Gips, Superphosphatgips, Eisenvitriol, verschiedene Kalisalze, zeigten entweder eine zu geringe Wirkung, als daß ihre allgemeine Verwendung empfohlen werden könnte, oder sie besaßen, wie der Eisenvitriol, andere mit dem Zweck der Verwendung unvereinbare Eigenschaften. Am besten konservierend wirkte eine Einstreu von Torf oder Erde, die beide ein kräftiges Absorptionsvermögen für Ammoniak besitzen und pflanzenschädliche Nebenwirkungen später nicht entfalten.

Nach allen bisherigen Beobachtungen spielt aber die mechanische Behandlung des Düngers auf seiner Lagerstätte die hervorragendste Rolle beim Zustandekommen der Stickstoffverluste. Eine Zeitlang glaubte man, es seien dabei denitrifizierende Organismen am Werke, — „salpeterfressende Bakterien" wären es, die den im Stallmist entstehenden Salpeter umsetzen und Veranlassung zur Entstehung elementaren Stickstoffs gäben. Jedenfalls kann es keinem Zweifel unterliegen, daß auf der Dungstätte große Mengen von freiem Stickstoff gebildet werden können, wie aber ihre Entstehung zu deuten ist, ist noch nicht ganz klargestellt. Es steht fest, daß diese Wertverminderung vermieden wird im Tiefstall und eingeschränkt wird beim Hofdünger, wenn dieser ähnlich wie der Tiefstalldüger aufbewahrt wird. Ziel einer guten mechanischen Behandlung des Stalldüngers ist es deshalb, die Durchlüftung zu beschränken und dadurch den Hauptquellen der Stickstoffverluste, der Bildung von elementarem Stickstoff und der Ammoniakverdunstung, den Weg zu verlegen. „Feucht und fest" so lautet gegenwärtig noch das Losungswort für die zweckmäßigste Behandlung des Stalldüngers. Man ist sich aber wohl bewußt, daß große Mengen des wirksamsten Stickstoffs dabei in Verlust geraten können und müssen. Torf und Erdstreu dienen dem gleichen Ziele, indem sie durch ihr starkes Aufsaugungsvermögen den Dünger feucht erhalten und den Luftzutritt einschränken. Auf

dasselbe läuft schließlich die Empfehlung zementierter Gruben für die Lagerung des Stalldüngers hinaus. Zwar soll hier die am Entweichen gehinderte Kohlensäure die Lebenstätigkeit der Bakterien und dadurch auch die Stickstoffverluste einschränken, es erscheint dies aber nur als eine andere Erklärung für eine Wirkung der festen Lagerung und Feuchterhaltung.

Die getrennte Aufsammlung und Aufbewahrung der festen und der flüssigen Ausscheidungen der Nutztiere, auf die Soxhlet die Aufmerksamkeit gelenkt hat, würde unzweifelhaft die Stickstoffverluste am wirksamsten beseitigen; denn aus einer bedeckten Jauchengrube entweichen nur sehr geringe Mengen Ammoniak, und der Kot könnte sogar austrocknen, ohne daß sein Stickstoffgehalt merklich schwindet. Daß man dieses Verfahren bis jetzt so wenig beachtet hat, liegt an den äußeren Schwierigkeiten, die sich der getrennten Aufbewahrung von Kot und Harn entgegenstellen. Auf praktischer Seite ist man am Werke, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden. Soviel steht jedenfalls fest, daß es sich hier um Fragen handelt, die wegen ihrer großen Bedeutung bis heute nicht zur Ruhe gekommen sind, die auch vor ihrer vollständigen Lösung nicht zur Ruhe kommen werden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kann der für weite landwirtschaftliche Gebiete wichtigste Dünger, der Stalldünger, nicht imstande sein, allen Ansprüchen der Kulturgewächse zu genügen. Er führt zwar sämtliche Pflanzennährstoffe, ohne Ausnahme, dem Boden wieder zu, ist also ein vollständiger Dünger, aber er bringt nicht die ganze, dem Boden durch die Kultur entzogene Menge dem Boden wieder zurück. Es kommt hinzu, daß viele unserer hochgezüchteten Kulturpflanzen sehr erhöhte Ansprüche an den Nährstoffvorrat des Bodens stellen, und daß es vor allem wieder die drei genannten Nährstoffe sind, an deren Spitze der Stickstoff steht, die in größeren Mengen beansprucht werden.

Bemühungen, billigen Stickstoff in die Wirtschaft einzuführen.

Die Bemühungen beim Stalldünger waren, da das, was von nichtflüchtigen Bestandteilen, wie von Phosphorsäure und Kali verloren gehen kann, stets auf Rechnung unzulänglicher Einrichtungen der Ställe und Dungstätten zu setzen ist, von Anfang an darauf gerichtet, billigen Stickstoff zu gewinnen oder vielmehr festzuhalten, um sich von dem teueren Kunstdüngerstickstoff nach Möglichkeit loslösen zu können.

Gründüngung.

Die zweite billige Stickstoffquelle, die man mit allen Hilfsmitteln der landwirtschaftlichen Kunst zu erschließen und auszuschöpfen suchte, wird gekennzeichnet durch das Wort: „Gründüngung“. Diese Kulturart ist seit alters her bekannt gewesen, aber erst nachdem man durch Hellriegels Forschungen und Schultz'-Lupitz Erfahrungen erkannt hatte, daß den Leguminosen (Kleearten, Erbsen, Bohnen, Lupinen, Serradella usw.) die Fähigkeit zukommt, mit Beihilfe von Bakterien den freien Stickstoff der Luft sich dienstbar zu machen und davon die stickstoffhaltigen Stoffe ihres Körpers aufzubauen, hat man das von Schultz schon vor dieser Erkenntnis für seine Wirtschaft fertig ausgearbeitete und erprobte System der Stickstoffdüngung mit Gründüngungspflanzen mit mehr oder weniger Erfolg auf die verschiedensten Verhältnisse auszudehnen und anzuwenden versucht. Man hat aber im allgemeinen erkennen müssen,

daß bestimmte Bodenarten, vor allen Dingen aber ganz bestimmte klimatische Verhältnisse dazu gehören, um mit Hilfe von schmetterlingsblütigen Gewächsen den Luftstickstoff in erheblicheren Mengen und in nutzbringender Weise in die Wirtschaft einzuführen. Ebensowenig wie die rationellere Stalldüngerbehandlung hat die Gründüngung eine allgemeinere Abkehr von den sogenannten künstlichen Stickstoffdüngern gebracht.

Stickstoffsammlung durch Bakterien.

Ein dritter Anlauf, billigen Stickstoff zu erhalten, wiederum auf Kosten der unermeßlichen Stickstoffquelle in der Atmosphäre, wurde zuerst mit Bewußtsein und anscheinend auch mit Erfolg, vom praktischen Landwirt Caron unternommen. Gewisse freilebende Bakterien im Boden, das wissen wir schon seit längerer Zeit (S. 430), vermögen unter günstigen Bedingungen den freien Stickstoff der Luft zu ihrem Lebensunterhalt heranzuziehen. Wenn es nun gelingt, durch Bodenbearbeitung und bestimmte Maßnahmen (Brache) diese günstigen Bedingungen zu schaffen, so kann es möglich erscheinen, den Kulturpflanzen sehr billigen Stickstoff im Boden zur Verfügung zu stellen. Alle zur Aufklärung dieser wichtigen Frage ausgeführten neueren Arbeiten haben nun gezeigt, daß auf diese stickstoffsammelnde Tätigkeit der Bodenbakterien keine großen Hoffnungen für die Landwirtschaft gesetzt werden können. Was man von ihren Lebensbedingungen kennen gelernt hat deutet darauf hin, daß nur unter Verhältnissen eine starke Stickstoffbindung erwartet werden kann, die im allgemeinen im Boden fehlen.

Alle diese Bemühungen, die in der Wirtschaft selbst liegenden Stickstoffquellen zum ausreichenden Fließen zu bringen, und nach Möglichkeit die Hinzuziehung der teuren Stickstoffdüngemittel unnötig zu machen, haben ihr Ziel nicht, oder doch nicht voll erreicht.

Düngung mit organischer Substanz.

Bevor wir uns den Stoffen zuwenden, die hier und an anderen Stellen Hilfe zu bringen vermögen, sei noch einer bisher nicht erwähnten Eigenschaft des Stalldüngers und des Gründüngers gedacht. Beide bringen große Mengen organischer Substanz in den Boden, die schneller Zersetzung anheimfällt und den Humusgehalt vermehrt. Obgleich man sich von den alten Humustheorien (S. 432) frei gemacht hat, hat man andererseits doch erfahren, daß dieser Humusgehalt in wichtigster Weise den Kulturboden beeinflußt: die Erde wird durch ihn feucht und warm gehalten, er hilft den Boden lockern, die Zersetzung der in der Ackerkrume enthaltenen Mineralstoffe beschleunigen, und er übt einen bestimmenden Einfluß auf die der Kultur günstige Tätigkeit der im Boden lebenden Mikroorganismen aus. Der Humus ist somit außerordentlich wichtig für das, was der Landwirt Boden-Gare nennt und mit Recht hoch einschätzt. Man kann behaupten, daß sich auf dem Felde trotz reichlicher Verwendung künstlicher Düngemittel Höchsternten nur dann erzielen lassen, wenn ihm auch humusbildendes Material auf die eine oder andere Weise, am besten in Form von Stalldünger zugeführt wird. Wenn es auch unter besonderen Verhältnissen gelingt, ohne ihn auszukommen, wird er doch stets, schon aus diesen Gründen, als Haupt- und Grunddünger angesprochen werden müssen.

Der Stalldünger, die menschlichen Exkremente und andere Abfallstoffe, die häufig im Kompost dem Acker zurückgegeben werden und ferner der Gründünger enthalten die in der Wirtschaft umlaufenden Mengen von Pflanzennährstoffen besonders von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali. Bei den Ansprüchen, die der Landwirt heute an die Ertragsfähigkeit der Äcker und Wiesen stellt und stellen muß, reichen diese Mengen aber in den meisten Fällen nicht aus. Nur mit diesen Hilfsmitteln der alten Zeit ausgerüstet würde es der heutigen Landwirtschaft auch unmöglich sein, die Moore und die ausgedehnten Heiden und Sandländereien in lohnende Kultur zu bringen. Um die hier sich zeigenden Lücken ausfüllen zu können, hat die gütige Natur in vergangenen Entwicklungsperioden der Erde für die anspruchsvolle Menschheit gewaltige Vorräte der wichtigen Pflanzennährstoffe angesammelt und in großen Lagerstätten zur Anhäufung gebracht. Zum Teil dauern die Vorgänge, die zur Ansammlung führten, auch heute noch an.

Entstehung der Lagerstätten von Hilfsdüngern.

Die meist durch Organismentätigkeit entstandenen Phosphorit- und Raseneisensteinlager liefern zurzeit der Landwirtschaft die Phosphorsäure, und die fast bis zum letzten Rest ausgetrockneten Zechsteinmeere, die gewaltige Teile von Deutschland bedeckten und deren Reste unter einer Steindecke von oft bedeutender Mächtigkeit begraben liegen, geben das Kali, das für den landwirtschaftlichen Betrieb vielerorts notwendig geworden ist. Selbst den Stickstoff, das oft so flüchtige und nicht leicht zu fesselnde Element, an dessen Beherrschung hervorragende Männer ein Jahrhundert lang vergeblich sich bemühten, hat die Natur in fester gebundener Form anzusammeln gewußt, nämlich, wenn wir von kleineren anderweitigen Vorkommen absehen, in den großen Salpeterlagern Chiles und in Steinkohlen-, Braunkohlen- und Torflagerstätten, die sich an vielen Punkten der Erde massenhaft vorfinden und aus denen das Ammoniak bei der trockenen Destillation (Verkokung und Leuchtgasbereitung) als Nebenprodukt gewonnen werden kann und zum großen Teil auch gewonnen wird.

Entwickelung der Verwendung von Kunstdünger.

In den Zeiten, als man begann nach Hilfsmitteln zu suchen, um die Fruchtbarkeit der Felder zu heben und die Wirkung des Stalldüngers zu vervollständigen, kamen allerdings nur Knochen und Guano allein zur Verwendung, mit denen man gleichzeitig Stickstoff und Phosphorsäure, im Guano auch etwas Kali in den Boden brachte. Bald nach dem Bekanntwerden des Guanos in Europa durch A. von Humboldt stieg der Verbrauch des wirksamen Düngers ganz gewaltig, und schon anfangs der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts gingen die besseren Guanolager ihrer Erschöpfung entgegen. Die Verwendung von Guano und Knochenmehl, die natürlich in gewissem Umfange noch heute stattfindet, verdient besonders deshalb erwähnt zu werden, weil sie den Anfang der noch in unabsehbarer Weiterentwicklung begriffenen Benutzung von Kunstdüngemitteln darstellt. Gerade das schnelle Versiegen dieser Quelle bei gleichzeitiger starker Zunahme des Bedarfs hat, neben anderen wichtigen Ursachen, einen starken Ansporn gegeben, nach anderen Hilfsdüngern zu suchen und sie, wie oben schon angedeutet wurde, auch zu finden.

Vom Guano kam man auf das schwefelsaure Ammoniak und, als dieses nicht ausreichte, auf den Chilisalpeter, und diese beiden Stickstoffdünger sind bis auf den heutigen Tag die wichtigsten geblieben und werden diese Stellung wohl noch längere Zeit behalten. Von diesem gebundenen Stickstoff aus den Sparbehältern der Natur, dessen Bedeutung als Nährstoff und Baustoff der Kulturpflanzen ausreichend beleuchtet worden ist, gebraucht die Landwirtschaft fast aller Kulturvölker ganz gewaltige und alljährlich weiter anwachsende Mengen — allein in Deutschland sind in den letzten Zeiten jährlich gegen 200 Millionen Mark für Stickstoffdünger verausgabt worden. Der deutsche Landwirt und mit ihm viele Landwirte anderer Nationen haben sich so sehr an die Verwendung dieser Hilfsdünger gewöhnt, daß sie ohne sie gar nicht mehr auskommen würden. Nach zahlreichen Untersuchungen steht es wohl fest, daß der Ammoniakstickstoff in der Wirkung hinter dem Salpeterstickstoff zurücksteht, es wird diese Verschiedenheit aber schon durch einen geringen Preisunterschied zugunsten des Ammoniaksalzes ausgeglichen. Weiter kommt hinzu, daß gar nicht selten die besonderen Eigenschaften des Ammoniaks, die es bei exakten Gefäßversuchen stets hinter den Chilisalpeter zurücktreten lassen, auf freiem Felde zugunsten des Ammoniakstickstoffs wirken und ihm sogar den Vorrang vor dem Salpeterstickstoff geben können. Für die Bevorzugung des schwefelsauren Ammoniaks spricht ferner der Umstand, daß dieses Salz den Boden in keiner Weise ungünstig beeinflußt, während das beim Salpeter auf tonhaltigen Böden stets der Fall ist. Andererseits verdient die letzte Stickstoffform unbedingt den Vorzug, wenn eine Kopfdüngung erfolgen soll oder wenn bestimmte Kulturpflanzen, zum Beispiel Zucker- oder Futterrüben mit Stickstoff zu versorgen sind.

Stickstoffdünger. Schwefelsaures Ammoniak und Chilisalpeter.

Bei aller Vortrefflichkeit und ausgedehntester Anwendbarkeit dieser Düngemittel haften ihnen, vom landwirtschaftlichen Standpunkte besehen, doch große Mängel an, die darin bestehen, daß einmal der Preis des Stickstoffs in ihnen sehr hoch ist, und daß sie ferner keineswegs als unerschöpfliche Quellen für die Versorgung der Kulturpflanzen mit Stickstoff gelten können. Der hohe Preis der Stickstoffdünger hat naturgemäß zur Folge, daß in der Landwirtschaft viel zu wenig davon angewendet wird. Um die tatsächlich vorhandenen Lücken nur einigermaßen auszufüllen, müßten allein in Deutschland nicht 200, sondern 500 oder 600 Millionen Mark für Stickstoffdünger jährlich ausgegeben werden. Was die Möglichkeit der Erschöpfung der Stickstoffvorräte der Natur betrifft, so kommen für den großen Salpeterbedarf der Landwirtschaft im Grunde nur die Lagerstätten in Chile in Betracht. Die Hoffnungen, die man bisher auf andere Gebiete der Erde, die ähnliche klimatische Bedingungen aufweisen, wie Chiles Salpeterwüsten, gesetzt hat, mußten bisher eine nach der anderen zu Grabe getragen werden. Nach einem älteren Urteile der Sachverständigen sollten nun die chilenischen Lagerstätten höchstens noch 40 Jahre für die steigenden Bedürfnisse der Landwirtschaft ausreichen. Es stützten sich diese Berechnungen aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts vornehmlich auf die Untersuchungen der Lager von Tarapaca, die tatsächlich in 20 bis 25 Jahren erschöpft sein sollen. Inzwischen sind aber ausgedehnte Lagerstätten in bisher unerforschten Gebieten,

so von Toco, Taltal, Antofagasta und Aguas Blancas, aufgefunden worden, so daß nach neueren Schätzungen, selbst bei weiterer Steigerung des Weltverbrauches, auch in 100 Jahren noch keine Erschöpfung der Salpetervorräte eingetreten sein soll. Ob diese Angaben der Wirklichkeit entsprechen, mag dahin gestellt sein, jedenfalls steht fest, daß es sich um ein eigenartiges geologisches Vorkommen handelt, das einmal ausgeschöpft sein wird, und es ist kaum zu erwarten, daß ähnlich große Ansammlungen an einer anderen Stelle der Erde wiederkehren.

Die Ammoniaksalze, die als Nebenprodukte in den Kokereien und Leuchtgasfabriken gewonnen werden, gehen mit den Kohlenvorräten zu Ende. Dieser Zeitpunkt liegt ohne Frage noch in weiter Ferne — aber selbst wenn die Erzeugung von Ammoniaksalzen in Zukunft auch nach Möglichkeit, unter Heranziehung der Moore, weiter gesteigert wird, so werden sie doch bei weitem nicht imstande sein, den Bedarf und Ausfall an Chilisalpeter zu decken, und der Preis des Stickstoffs wird nicht geringer, sondern höher werden, wenn nicht von anderer Seite Hilfe gebracht wird.

Stickstoffdünger aus Luftstickstoff.

„Billiger Stickstoff und ausreichende Stickstoffquellen" ist deshalb schon seit einigen Jahrzehnten die Losung der Landwirtschaftswissenschaft und -praxis gewesen, und auf verschiedene Weise hat man sich in den letzten Jahrzehnten des jüngstverflossenen Jahrhunderts bemüht, wohlfeile Stickstoffquellen zu erschließen oder vorhandene zum reichlicheren Fließen zu bringen. Die Anstrengungen, die man gemacht hat, um den Stalldünger vor den großen Verlusten, denen er ausgesetzt ist, zu bewahren, um durch Gründüngung mit Leguminosen oder Unterstützung gewisser im Boden frei lebenden Bakterien den elementaren Stickstoff der Luft in Pflanzennahrung überzuführen, haben wir bereits geschildert. Wir können heute als sicher annehmen, daß alle diese Maßnahmen, trotz ihrer Wichtigkeit, niemals allgemein an Stelle der Stickstoffdünger gesetzt werden können. Der Beweis für diese Behauptung läßt sich schon aus dem Umstande ableiten, daß gerade seitdem man sich auf das eifrigste bemüht, die erwähnten Vorgänge in der Landwirtschaft auszunützen, eine gewaltige Steigerung des Verbrauchs von Stickstoffdüngern eingetreten ist, die noch stetig fortschreitet.

Man sah im letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts auch wohl schon hilfesuchend nach der chemischen Wissenschaft und Technik herüber, die so manche unlösbar scheinende Aufgabe fast spielend gelöst hatten. Bereits seit Priestleys und Cavendishs Zeiten, also seit mehr als hundert Jahren, sind nämlich zahlreiche Versuche angestellt worden, den in unerschöpflichen Mengen vorhandenen Luftstickstoff in Fesseln zu schlagen. Daß die praktische Lösung dieses Problems in der von Cavendish angegebenen und auch noch in anderer Weise schon vor der Türe stand, ahnte man am Ende des letzten Jahrhunderts noch nicht. Wohl aber erkannte man mit aller Deutlichkeit die gewaltige Bedeutung, die einer Lösung der Frage innewohnt. Das zeigt unter anderem ein Ausspruch des bekannten englischen Chemikers William Crookes, den er bei der feierlichen Eröffnung der Sitzungen der „British Association" im Jahre 1898, also an der Wende des Jahrhunderts, tat. Crookes, der sich selbst mit der

Frage der Stickstoffverbrennung beschäftigt hatte, sagte etwa: „Auf die Dauer wird es unmöglich sein, der beständig anwachsenden Bevölkerung der Erde Brot zu schaffen, wenn es nicht gelingt, auf künstlichem Wege dem Boden die erforderliche Stickstoffdüngung zu geben; ..... die Möglichkeit, den in der Luft befindlichen Stickstoff in Bindung zu bringen, ist aus diesem Grunde eine der größten Erfindungen, die nur darauf wartet, durch den Scharfsinn der Chemiker zweckentsprechend nutzbar gemacht zu werden." Ähnlich hat sich auch der französische Chemiker André ausgesprochen, ähnlich haben alle Agrikulturchemiker zu jener Zeit gedacht und gelehrt. — Die sogenannte „Stickstoffrage", das heißt die Frage nach ausreichenden und wohlfeilen Stickstoffquellen für die Landwirtschaft, hatte, wie aus dem Gesagten ohne weiteres hervorgeht, vor wenigen Jahren noch einen geradezu drohenden und gefährlichen Charakter. Daß ihr dieser genommen ist und daß die Landwirtschaft aller Länder heute, wenigstens soweit die Beschaffung des Düngerstickstoffs in Betracht kommt, fast ohne Sorgen in die Zukunft blicken kann, das verdankt sie tatsächlich der Nutzbarmachung des Luftstickstoffs durch die chemische Technik. Es ist also ganz so gekommen, wie Crookes es vorhergesagt hatte. Das Ziel des Chemikers war, den in der Luft in freiem, ungebundenem Zustande enthaltenen Stickstoff in Verbindungen überzuführen, die zur Pflanzenernährung Verwendung finden können. Auf zwei verschiedenen Wegen, deren Anfänge weit zurückliegen, strebte man dem genannten Ziele zu und erreichte es, als man mit dem wissenschaftlichen und vor allem mit dem technischen Rüstzeug der neueren Zeit an die Frage herantrat, in unglaublich kurzer Zeit auf beiden. Als eine technische Vorbedingung für die Stickstoffbindung hat sich die Möglichkeit der billigen Herstellung starker elektrischer Ströme erwiesen.

Kalksalpeter.

Es soll hier nicht näher auf den chemischen und technischen Teil dieser Erfolge eingegangen werden; nur daran sei erinnert, daß es im Laufe weniger Jahre gelungen ist, bei starken elektrischen Entladungen oder vielmehr bei den hierbei erzielten hohen Temperaturen den Stickstoff mit dem Luftsauerstoff zu vereinigen. Das hierbei zuerst gebildete Stickoxydgas kann leicht in Salpetersäure übergeführt werden, und diese liefert durch Neutralisation mit Kalk den Kalksalpeter, der bereits in beträchtlichen Mengen (1910 waren es 135 000 dz) von Norwegen aus in den Handel gebracht wird.

Kalkstickstoff.

Der zweite Weg, der zur Herstellung eines marktfähigen und unter Umständen gut verwendbaren Stickstoffdüngemittels, des Kalkstickstoffs, geführt hat, geht von weit zurückliegenden Beobachtungen bei metallurgischen Prozessen aus und endet bei der Erfahrung, daß Erdalkalikarbide — praktisch ist nur die Verwendung des Calciumkarbides — bei hohen Temperaturen freien Stickstoff der Luft begierig aufnehmen. Es bildet sich bei der Verwendung des genannten Ausgangsmateriales Calciumcyanamid, das der wesentliche Bestandteil des mit dem wenig schönen Namen „Kalkstickstoff" geschmückten neuen Düngemittels ist.

Zu den wichtigen, stickstoffhaltigen Hilfsdüngern, dem Chilisalpeter und schwefelsauren Ammoniak, kommen somit neuerdings der Kalksalpeter und der

Kalkstickstoff hinzu. Der Kalksalpeter ist im allgemeinen, in seiner Stickstoffwirkung, dem Chilisalpeter gleichzusetzen, er kann als Kopfdünger verwendet werden und zeigt auf tonhaltigen Böden nicht die schädlichen Beeinflussungen wie der Chilisalpeter. Leider hat dieser Dünger aber die für seine Aufbewahrung und Verwendung sehr mißliche Eigenschaft, stark hygroskopisch zu sein und durch Wasseranziehung an der Luft zu zerfließen. Der Kalkstickstoff, der in einer ganzen Anzahl von Fabriken hergestellt wird, ist eine ganz eigenartige Erscheinung auf dem Düngermarkt. Es handelt sich nämlich in der Form, in der er zur Verwendung gelangt, nicht um einen Pflanzennährstoff, sondern sein wertvoller stickstoffhaltiger Bestandteil ist ein Pflanzengift und ebenso die nächsten Spaltungsprodukte dieses Stoffes, die sich beim Zusammenkommen mit den feuchten Bodenbestandteilen bilden müssen. Diese Verbindungen müssen im Boden, bevor sie als Pflanzennahrung in Betracht kommen, tiefer gehende Zersetzungen erleiden, die beim tätigen Boden durch seine katalytischen Eigenschaften und wohl auch in geringerem Maße durch Bakterien und Pilze veranlaßt werden. In normalem Ackerboden wird aus der Stickstoffverbindung des Kalkstickstoffs schnell zuerst Harnstoff, dann Ammoniak und endlich Salpetersäure. Richtig verwendet schließt sich hiernach der Kalkstickstoff in seiner Wirkung dem schwefelsauren Ammoniak an und kann in vielen Fällen dem letzten gleichgesetzt werden, wobei zu bemerken ist, daß veranlaßt durch den eigenartigen Charakter des Stoffes immer eine gewisse Unsicherheit der Wirkung bleibt. Auch hiervon abgesehen haften dem Kalkstickstoff einige unangenehme Eigenschaften an, die seiner Einführung in die Praxis sehr im Wege gestanden haben.

Die Landwirtschaft hatte die Hoffnung gehegt, daß mit den beiden Düngemitteln tüchtige und wirksame Konkurrenten des Chilisalpeters auf dem Weltmarkte erschienen seien, die geeignet sein möchten, die Monopolstellung dieses Produktes zu brechen. Auf Grund sämtlicher Erfahrungen, die man bisher in Industrie und Landwirtschaft auf diesem Gebiete gemacht hat, ist aber zu sagen, daß die Herrschaft auf dem Stickstoffmarkt die bewährten Stickstoffdüngemittel Chilisalpeter und schwefelsaures Ammoniak ausüben werden und daß ihr Stickstoffpreis so bald nicht vom Stickstoffpreise anderer Düngemittel beeinflußt werden wird. Es hat sich weiter herausgestellt, daß bei den jetzigen Ausbeuten die Salpetersäuresynthese niemals den Weltkonsum an Stickstoff, auch nur zum größeren Teil zu decken imstande ist. Ähnlich vermag der Kalkstickstoff, ob er direkt oder nach der Umwandlung in schwefelsaures Ammoniak Verwendung findet, nur einen sehr kleinen Teil des Bedarfes zu befriedigen. Beide Düngemittel sind Lückenbüßer, deren Erscheinen bei dem immer gewaltiger anschwellenden Bedarf der Erdenbewohner an gebundenem Stickstoff zu begrüßen ist, die aber unter der gewaltigen Menge der aus anderen Quellen stammenden Stickstoffdüngemittel verschwinden werden, ohne auf die Preisbildung einen Einfluß ausgeübt zu haben. Obgleich somit die Hoffnungen, die die Landwirtschaft auf die neuen Düngemittel setzte, bisher durchaus nicht als erfüllt betrachtet werden können, so muß es doch als ein Triumph der

modernen chemischen Technik bezeichnet werden, daß sie innerhalb weniger Jahre zwei Wege ausgebaut hat, auf denen man zu brauchbaren, im wahrsten Sinne des Wortes „künstlichen" Düngemitteln zu gelangen vermag, die nicht höher zum Teil sogar niedriger im Preise stehen, als die von der Natur dargebotenen ähnlichen Stickstoffdünger. Vor allem ist es der chemischen Technik schon jetzt gelungen, die Sorge um die Beschaffung ausreichender Mengen von Düngerstickstoff für jene Zeiten zu zerstreuen, in denen die Chilisalpeterlager einmal wirklich abgebaut sein werden. Ob die heutigen Luftstickstoffdüngemittel bereits die endgültige Form darstellen, ist fraglich und, vor allen Dingen beim Kalkstickstoff, unwahrscheinlich. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß noch andere Methoden der Bindung des Luftstickstoffs (so die Habersche Methode der direkten Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak) zu brauchbaren Düngern führen können. Ein abschließendes Urteil hierüber läßt sich nicht abgeben, da noch alles im Werden und Wachsen ist. Daß die Landwirtschaft mit stets offenen Augen die Entwicklung dieser Dinge verfolgen wird und muß, ist klar, denn mit keiner Industrie sind ihre Interessen so innig verwachsen wie mit dieser.

Phosphorsäuredünger, Superphosphate.

Der zweite wichtige Pflanzennährstoff, dessen in der Wirtschaft umlaufende aufnehmbare Mengen sehr häufig nicht ausreichen, ist nach unseren früheren Ausführungen die Phosphorsäure. Ähnlich wie die Natur in vergangenen Zeiten große Mengen von Stickstoff angesammelt und in großen Lagerstätten zur Anhäufung gebracht hat, so auch von diesem Pflanzennährstoff. Auch in bezug auf die Phosphorsäure ist die Befürchtung ausgesprochen worden, daß einmal Mangel für die Landwirtschaft eintreten könnte. Tatsächlich findet sich hier kein Ausweg wie beim Stickstoff; sind die von der Natur dargebotenen Ansammlungen beseitigt, so ist ein Ersatz ausgeschlossen. Die Vereinigten Staaten von Amerika sollen diesem Umstande in der neuesten Zeit bereits Rechnung getragen haben, indem sie neu aufgefundene Lagerstätten der industriellen Ausbeutung entzogen. Die Triebfeder zu diesem Vorgehen ist die Furcht, daß der Eigenbedarf in absehbarer Zeit aus den ehemals ungeheuren Phosphatlagern in Florida, Südcarolina und Tenessee nicht mehr gedeckt werden könnte. Man rechnet heute, daß in 50—60 Jahren, bei weiterer Zunahme des Abbaues sogar in 25 Jahren diese gewaltigen Vorräte, die auch vielen anderen Ländern der Erde zurzeit das Hauptmaterial zur Herstellung von Superphosphat liefern, verschwunden sein werden. Diese Verhältnisse sichern den Phosphatlagern, die sich in großer Ausdehnung an der Nordküste Afrikas, von Tunesien, Algerien bis Marokko hin vorfinden, wachsende Bedeutung. Von diesen Lagerstätten kann man wohl behaupten, daß selbst bei starker Inanspruchnahme noch nach 100 Jahren der größte Teil unabgebaut sein wird. Außer den genannten sehr großen Lagern finden sich auch sonst auf der Erde noch zahlreiche bekannte und sicher auch noch unbekannte Ansammlungen von abbauwürdigen Phosphaten, so daß mehrere Jahrhunderte lang ein Mangel schwerlich eintreten wird. Sicher ist aber wohl, daß viel früher als die Steinkohle die Phosphate

einmal abgebaut sein werden; die Menschheit wird sich dann größter Sparsamkeit bei der Verwendung dieses Pflanzennährstoffs befleißigen müssen.

Thomasschlacke und andere Phosphate.

Die zweite große Phosphorsäurequelle, die in gewissen Eisenerzen vorhanden ist und der Landwirtschaft in Form von Thomasschlacke, die bei der Entphosphorung des Eisens entsteht, zugute kommt, hat in den letzten Jahrzehnten stetig an Bedeutung gewonnen. Die Produktionshöhe der Thomasschlacke hängt ganz von der des Eisens ab, man kann direkt den Satz aufstellen: viel Eisen, viel Schlacke — wenig Eisen, wenig Schlacke. Mit anderen Worten heißt das, daß der Landwirtschaft zur Zeit der Blüte der Eisenindustrie viel Thomasmehl zur Verfügung steht, zu Zeiten zurückweichender Eisenerzeugung wenig. Künstlich kann die Produktion von Thomasmehl nur wenig gehoben werden.

Die Thomasschlacke kann nach ausreichend feiner Mahlung ohne weiteres für die Düngung verwendet werden, da sie die Phosphorsäure in einer Form enthält, die zwar nicht in Wasser löslich ist, die aber doch durch die Pflanzenwurzel in Lösung gebracht und aufgenommen werden kann. Die Schlackenmehle verschiedener Herkunft und Erzeugungsweise verhalten sich in dieser Hinsicht nicht gleichartig. Die feine Mahlung ist bei den Phosphoriten zumeist nicht ausreichend, um aus ihnen Düngemittel zu machen. Wohl können die weicherdigen Rohphosphate, von denen als die besten Algier- und Gafsaphosphat zu nennen sind, nach ausreichender Zerkleinerung mit gutem Erfolge auf Hochmoorboden und auch auf sauren Mineralböden zur Düngung verwendet werden, da die Säure des Bodens die Löslichmachung übernimmt, auf anderen Bodenarten in guter Kultur, besonders aber auf kalkreichen ist dagegen von der Verwendung von Rohphosphaten unbedingt Abstand zu nehmen. Um ganz allgemein für Düngungszwecke tauglich zu erscheinen, werden die feingemahlenen Phosphorite gemeiniglich mit soviel Schwefelsäure behandelt, daß aus dem schwerlöslichen und den Pflanzenwurzeln schwer zugänglichen Tricalciumphosphat in Wasser lösliches Monocalciumphosphat entsteht. Die so gebildeten, bei richtiger Fabrikation streufähigen, trocknen und viel Gips einschließenden Massen werden unter dem Namen Superphosphat in den Handel gebracht und verwendet. Eine ähnliche „Aufschließung", das heißt Löslichmachung der Phosphorsäure für Düngungszwecke wird auch häufig bei anderen phosphorsäurehaltigen Materialien wie Knochen und Guano vorgenommen. Dem alten Aufschließverfahren der Rohphosphate haben sich neuerdings andersartige zugesellt, die teils mit Hilfe der Elektrolyse arbeiten (Palmaer-Phosphat — ein Dicalciumphosphat), teils durch Zusammenschmelzen mit Alkalisalzen eine Löslichmachung der Phosphorsäure zu erzielen suchen (Wolters-, Schröder-Phophat). Es ist nur auf das lebhafteste zu wünschen, daß die Herstellung dieser Phosphate im großen sich als durchführbar erweist und daß es vielleicht mit Hilfe dieser neuen Aufschließverfahren gelingt, die minderwertigen Phosphate, von denen noch große Vorräte vorhanden sind, in guten Phosphorsäuredünger zu verwandeln.

Kalidünger.

Als weiteren Nährstoff, der dem Kulturboden in größeren Mengen zugeführt werden muß, wenn er dauernd reiche Erträge bringen soll, haben wir

bereits das Kali genannt. Besonders groß ist das Kalibedürfnis der Wiesen, es tritt ferner besonders in die Erscheinung bei intensivem Hackfruchtbau (bei Rüben und Kartoffeln), ferner bei Lupinen, Serradella und anderen Leguminosen. Dankbar für die Kalidüngung sind auch alle Fruchtbäume und verschiedene Getreidearten. Die Erkenntnis, daß die Landeskultur durch Kalisalze einer beträchtlichen Steigerung fähig ist, hat die im deutschen Boden weitverbreiteten Kaliverbindungen (mit Natrium- und Magnesiumsalzen vermischtes Chlorkalium und schwefelsaures Kalium) zu einem sehr wichtigen Produkt gemacht, das in allen Teilen der Erde für den genannten Zweck verwendet wird. Dementsprechend ist auch die Produktion von Kalisalzen in den letzten Jahrzehnten ganz ungeheuer angewachsen, innerhalb 50 Jahren stieg die Gesamtförderung von 22930 Doppelzentnern auf 81607785 Doppelzentner. Die Herstellung von konzentrierten Salzen (Fabrikaten) ist besonders angewachsen, seitdem das Ausland, in erster Linie Nordamerika große Mengen verlangt und seitdem man auch im Inlande erkannt hat, daß die sogenannten Rohsalze (Carnallit, Kainit, Sylvinit und Hartsalz) in vielen Fällen, durch die großen Mengen von Nebensalzen, die physikalische Beschaffenheit des Bodens, seine Gare, und auch unmittelbar einzelne Kulturpflanzen schädlich beeinflussen. Es stieg innerhalb 30 Jahren die Erzeugung an konzentrierten Salzen von 1133317 Doppelzentnern auf 10940221 Doppelzentner, insonderheit die der hochprozentigen Kalidüngesalze von 95000 Doppelzentnern auf 5248738 Doppelzentner.

Der Wert der geförderten Salze kann für das Jahr 1910 auf 150 Millionen Mark geschätzt werden und dürfte für 1912 bereits 200 Millionen Mark überstiegen haben.

In diesen Kalidüngern besitzt Deutschland ein höchst schätzenswertes Monopol. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch an anderen Stellen der Erde ähnliche Verhältnisse bestanden haben wie zur Zechsteinperiode, und vielleicht auch noch in anderen geologischen Perioden, in Deutschland, aber alle Anstrengungen anderer Länder, und besonders sind solche von den Vereinigten Staaten von Amerika gemacht worden, sich durch Auffindung von Kali im eigenen Lande dieser Abhängigkeit von Deutschland zu entziehen, haben bisher so gut wie zu keinem Resultate geführt. Eine um so auffallendere Erscheinung ist es, daß gerade in Deutschland große Anstrengungen gemacht werden, ein kalihaltiges Gestein, den Phonolith, in feingemahlener Form unter die Kalidüngemittel einzureihen. Wie ausreichende Versuche gezeigt haben, ist die Wirkung der Phonolithmehle durchaus unbefriedigend, wenn man sie als Kalidünger betrachtet, und auch ihre sonstigen Eigenschaften vermögen dieses Urteil nicht zu beeinflussen.

Kalkdünger.

Damit nun die natürlichen und künstlichen Düngemittel zu ihrer vollen Wirkung gelangen, ist abgesehen von den Grundlagen jeder intensiven Kultur, also einer Regulierung der Wasserverhältnisse, einer rationellen Bodenbearbeitung, der Einführung der Hackkultur usw. auch dafür zu sorgen, daß der Kalkgehalt des Bodens ausreicht. Die Wirkungen des Kalkes im Boden sind ohne Frage ebenso wichtig wie vielseitig, und außerdem gehört er ja auch zu

den unbedingt notwendigen Nährstoffen aller grünen Gewächse. Der Kalk verbessert in chemischer und physikalischer Hinsicht den Boden, er verstärkt die Absorptionskräfte, verhindert die Krustenbildung und erleichtert durch Krümelung die Bearbeitung des Bodens. Der Kalk wirkt aufschließend auf bestimmte mineralische Bodenbestandteile und neutralisiert anderseits schädliche Säuren. Besonders durch diese letzte Tätigkeit unterstützt er das Wachstum wichtiger Bakterien, von denen nur die Salpetersäurebildner genannt sein mögen. Kurz und gut, zusammen mit dem Humus ist der Kalk ein wichtiges Meliorationsmittel für jeden normalen Ackerboden. Mangel an kalkhaltigen Düngstoffen herrscht in der Natur zum Glück nicht. Der Landwirt hat schon lange gelernt von ihnen Gebrauch zu machen. Er verwendet den Kalk in gebranntem und ungebranntem Zustande, als gebrannten Stückkalk, gemahlenen gebrannten Kalk, gemahlenen kohlensauren Kalk als Mergel usf. In allen Fällen ist seine Verwendung dann am richtigsten und wirkungsvollsten, wenn er in möglichst vollkommen zerkleinertem Zustande möglichst innig mit dem Boden vermischt wird, den er nach der einen oder anderen Richtung verbessern soll.

Schlußbetrachtungen.

Unsere Schilderungen lassen erkennen, daß, seitdem die Chemie und mit ihr in Gemeinschaft eine Reihe anderer Wissenschaften die Landwirtschaft und besonders den Ackerbau zu beeinflussen begonnen haben, dieses bis dahin auf reiner Empirie fußende Gewerbe feste, wissenschaftliche Grundlagen erhielt. Der Vorgang der reichlichen und vorteilhaften Erzeugung organischer Substanz, das Ziel des Ackerbaues, ist ein chemischer Prozeß, der sich in den Kulturpflanzen vollzieht und der eine Anzahl anderer Vorgänge in Luft, Wasser, Boden und Pflanzenkörper zur Voraussetzung hat. Eine wirkliche Beherrschung aller dieser Vorgänge für den gedachten Zweck würde den Gipfel der Kunst des Landwirtes bedeuten. Es ist das natürlich ein Ideal, dem stets das Streben gilt, das aber unerreichbar bleibt. Das Wissen auf unserem Gebiete, das wie jedes Wissen ein Erkennen von Gründen und Ursachen ist, hat aber schon jetzt dahin geführt, daß es dem Ackerbau des alten Europa gelungen ist und weiter gelingen wird, seine starken Bevölkerungen zu ernähren und zugleich dem gewaltig anwachsenden Wettbewerb der billiger produzierenden Länder mit Erfolg zu begegnen. Ohne die neuen Wissensquellen und ohne die durch sie gewonnenen Hilfsmittel des neuzeitlichen Ackerbaues wäre beides vollkommen unmöglich.

Es ist klar, daß der zwar schon viele Jahrtausende in und mit der Natur schaffende Landmann erst durch die Aufklärungen der letzten 6 bis 7 Jahrzehnte das Wirken und Schaffen der Natur und auch den Sinn und Zweck zahlreicher Erfahrungssätze hat recht verstehen lernen — sein Gedankenkreis hat in dieser Zeit eine Erweiterung erfahren wie niemals zuvor. Wir können deshalb behaupten, daß die Beziehungen der Chemie zum Ackerbau nicht nur eine Vermehrung der Produktion und damit wirtschaftliche Vorteile gebracht haben, sondern daß auch durch sie eine große Veredelung des Gewerbes eingetreten ist. Mit der Veredelung und Vervollkommnung der Arbeit geht stets Hand in Hand eine Veredelung und Vervollkommnung des die Arbeit leistenden Menschen.

Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere.

Zweck und Ziel der landwirtschaftlichen Tierernährung.

Während der Landwirt die Kulturpflanzen zur Erzeugung der organischen Substanz verwendet, werden die Nutztiere, die auf vorgebildete organische Substanz angewiesen sind, von ihm herangezogen, um nicht marktfähige oder geringwertige Stoffe in marktfähige und vor allem in solche von höherem wirtschaftlichem Wert umzuwandeln. Daß das letzte notwendig ist, geht schon daraus hervor, daß die Stoffumwandlung im Tierkörper nicht ohne große Verluste vor sich gehen kann, da die Lebensvorgänge untrennbar verknüpft sind mit der Zerstörung großer Mengen organischer Substanz. So sehen wir denn auch, daß die tierischen Erzeugnisse wie Fleisch, Fett, Milch, Häute, Wolle einen beträchtlich höheren Marktwert besitzen als die Futterstoffe, aus denen sie gebildet wurden, daß sie überhaupt erst einen stets offenen Markt finden, während die Futterstoffe: Wiesengewächse, Futterpflanzen, wirtschaftliche und gewerbliche Abfälle verschiedener Art eben nur einen Markt als Futterstoffe haben oder ganz unverkäuflich sind.

Aber nicht allein die Umformung oder im landwirtschaftlichen Sinne Veredlung der durch die Pflanzenwelt gebildeten organischen Substanz, sondern auch die Ausnutzung eines größtmöglichen Teiles der darin enthaltenen Energie durch die Arbeitstiere hat die Ernährungslehre ins Auge zu fassen.

Es soll im folgenden in aller Kürze die Entwicklung dieser Lehre und ihr heutiger Stand dargestellt werden, soweit sie den Zweck verfolgt, Mittel und Wege anzugeben, um den Stoff- und Kraftwechsel des Tierkörpers so zu beeinflussen, daß entweder möglichst viel vom Stoffbestande der Futtermittel erhalten bleibt und eine höher bewertete, veredelte Form annimmt oder daß andererseits möglichst viel von der chemischen Energie der Futterstoffe als wirtschaftlich nutzbare Arbeitskraft erhalten werden kann.

Thaers Heuwerte.

Die ersten Bemühungen, eine brauchbare Ernährungslehre für die Bedürfnisse des Landwirtes zu schaffen, sind von Albrecht Thaer unternommen worden; sie gipfeln in seinen Ausführungen über die Wertschätzung der Futtermittel aus dem Jahre 1809, die in den „Grundsätzen der rationellen Landwirtschaft“ niedergelegt sind. Thaer hat es hier als erster versucht, was immer das Bestreben der Fütterungslehre geblieben ist, Unterlagen und Anhaltspunkte für die in der rationellen Praxis erforderlichen Futterberechnungen zu schaffen: er fand sie in den sogenannten Heuwerten. Es war Thaer allerdings zunächst darum zu tun, die Leistung der Futtermittel in bezug auf die Düngererzeugung festzustellen, später aber wurden daraus Verhältniszahlen für die Bewertung der verschiedenen Futterstoffe, die angeben sollten, wieviel Gewichtsteile des einen oder anderen Futtermittels bei der Ernährung der Tiere gleichwertig seien hundert Teilen Heu. Nach Wolff beruhten die Heuwerte ursprünglich auf den chemischen Untersuchungen, die Einhof in Möglin ausgeführt hatte, indem er die Futtermittel auf ihren Gehalt an in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien löslichen Bestandteilen prüfte. Eine weitere Begründung der Heuwerte wurde nicht versucht, die Anzahl der Fütterungsversuche blieb

bis 1840 eine sehr geringe, und die ursprünglich chemische Basis der Heuwerte geriet in Vergessenheit.

Um den Einblick in den Sinn dieser „Heuwerte" zu erleichtern sei hinzugefügt, daß zum Beispiel der Wert von 100 Pfund Heu gleich gesetzt wurde dem Wert von 300 Pfund Wintergetreidestroh, 200 Pfund Sommergetreidestroh, 40 Pfund Roggenkörnern, 33 Pfund Rübkuchen, 250 Pfund Kartoffeln und 400 bis 500 Pfund Runkelrüben. Solche Angaben für eine Gleichwertigkeit, die aber bei fast allen landwirtschaftlichen Schriftstellen anders lauteten, wurden lange Zeit bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts hinein sowohl für Futter- wie für Düngerberechnungen benutzt.

Bei dem vollständigen Mangel einer einheitlichen und wissenschaftlichen Grundlage mußten die Heuwerte naturgemäß zu einer großen Unsicherheit und Verwirrung führen; nichtsdestoweniger hat die Heuwertstheorie bis gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts in der praktischen Landwirtschaft die Herrschaft ausgeübt.

Liebigs Auftreten, Zergliederung des Sammelbegriffs „Nahrung" oder „Futter" in chemisch unterschiedene Einzelbegriffe.

Einen Umschwung in den Anschauungen brachte auf diesem Gebiete, wie auf manchem anderen, das Auftreten Liebigs. Wie er im Jahre 1840 durch sein Buch „Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" den Grund legte zu der weiteren Entwicklung der Pflanzenernährungslehre, so hat er in seiner Schrift: „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie" (zuerst erschienen 1842) ein für jene Zeit außerordentlich klares Bild von den Ernährungsvorgängen im Tierkörper gezeichnet und damit einer rationellen landwirtschaftlichen Fütterungslehre die Wege gebahnt. Liebig zerlegte sowohl den Körper des Tieres wie den der Pflanze (also des Futters) in die wichtigen organischen und anorganischen Bestandteile — und es standen hiernach den Hauptbestandteilen des Tierkörpers: Eiweiß, Fett, Wasser und Mineralstoffe gegenüber die Hauptbestandteile der Pflanze: Eiweiß, Kohlehydrate, Fett und Mineralstoffe.

Durch eine große Anzahl von Untersuchungen hat Liebig sodann mit Beihilfe seiner Schüler in Gießen die Schicksale verfolgt, welche die Nahrungsbestandteile bei ihrer Aufnahme und Verarbeitung im Tierkörper erleiden, bis ihre Reste durch Lunge und Haut, im Harn und Kot den Körper wieder verlassen; er hat mit anderen Worten die Gesetze des Stoffwechsels mit den ihm zur Verfügung stehenden Mitteln klarzulegen gesucht.

Verwendung der Futterbestandteile im Tierkörper nach Liebig.

Liebig unterschied auf Grund seiner und der ihm sonst zugänglichen Forschungsergebnisse die einzelnen Nährstoffe in plastische, zu denen er die stickstoffhaltigen Nahrungsbestandteile, die Eiweiß- oder Proteinsubstanzen, zählte und in wärmeerzeugende Stoffe oder Respirationsmittel, zu denen die stickstofffreien Bestandteile der Nahrung, also hauptsächlich Kohlehydrate und Fette, gerechnet wurden. Liebig stellte auch schon fest, daß die Eiweißstoffe im Atmungsprozeß an die Stelle der Kohlehydrate und Fette zu treten vermögen, daß dagegen die letztgenannten beiden Stoffgruppen bei der Neubildung und beim Ersatz plastischer Stoffe des Tierkörpers nicht die Rolle der Eiweißstoffe übernehmen können.

Ferner hat Liebig bereits die Tatsache bewiesen, daß nicht allein das in der Nahrung aufgenommene Fett Veranlassung zur Bildung von Körperfett gibt, sondern daß im lebenden Tierkörper auch Fett neugebildet wird, das aus anderen Bestandteilen der Nahrung entstehen muß, und als solche Bestandteile bezeichnete er vor allem Zucker und Stärkemehl, ohne dabei in Abrede zu stellen, daß auch aus Eiweiß Fett gebildet werden könne.

Wenn wir außerdem noch darauf verweisen, daß Liebig auch die Bedeutung bestimmter Mineralstoffe für die Entwicklung und Erhaltung des Tierkörpers klarlegte, so ist aus dem Gesagten mit genügender Deutlichkeit zu erkennen, daß er für die Ernährungslehre eine gute und dauerhafte Grundlage geschaffen hat. Er hat auch hier durch die Art seines Auftretens, durch die Anregung, die er dem Geiste bot, eine große Anzahl von Jüngern an die Arbeit gerufen, die seinen Bau weiterführten. Es muß auch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß fast gleichzeitig mit Liebig in Frankreich Boussingault in ganz ähnlichem Sinne die Ernährungsphysiologie sowohl der landwirtschaftlich wichtigen Tiere wie Pflanzen gefördert hat.

Erst nachdem Liebig in der geschilderten Art bahnbrechend vorangeschritten war und den rohen Begriff Futter in chemisch benennbare und wohl unterscheidbare Einzelbegriffe aufgelöst hatte und nachdem er gleichzeitig die analytischen Methoden vervollkommnet oder geschaffen hatte, die es möglich machten auf dem Gebiete der Tierernährung weiterzuschreiten, vermochten die Schüler und Nachfolger Liebigs schnell und sicher weitere Aufschlüsse zu gewinnen.

Physiologische Forschungen von Voit und anderen.

Auf dem rein physiologischen Gebiet waren es namentlich K. Voit zusammen mit Pettenkofer, der den bekannten nach ihm benannten Apparat erbaute, mit dessen Hilfe der gesamte Stoffwechsel des Menschen wie der Tiere auf das genaueste zu verfolgen ist — und einer ganzen Anzahl jüngerer Forscher, von denen hier nur Bischoff, Rubner und Tappeiner genannt sein mögen, die durch eine Reihe schöner Experimentaluntersuchungen den Verlauf des tierischen Ernährungsvorganges zu übersehen ermöglichten.

So stellten zunächst Bischoff und Voit im Jahre 1857 unzweifelhaft fest, daß man unter normalen und hierzu geeigneten Umständen den sämtlichen Stickstoff der Nahrung oder eine ihm fast genau entsprechende Menge in den sichtbaren Ausscheidungen der Tiere wiederfindet, sofern nicht ein Teil davon im Körper selbst festgelegt wird. Voit gelangte durch weitere Versuche, die er auf dieser Tatsache aufbaute, zu den Gesetzen der Fleischbildung. Diese Beobachtungen über den Ansatz und die Zerstörung von Organeiweiß, denen bald weitere folgten, waren an Hunden, also fleischfressenden Tieren, gemacht worden. Später wurden dann diese Gesetze der Fleischbildung von Henneberg bei Ochsen verfolgt, und es zeigte sich, daß auch beim Pflanzenfresser die gleichen Regeln gelten wie beim Fleischfresser. Ohne Ausnahme wird durch vermehrte Zufuhr von Eiweiß in der Nahrung auch seine Zerstörung, also der Umsatz gesteigert; dagegen wird durch Zuführung von Fett und Kohlehydraten diese Zerstörung von Eiweißstoffen herabgesetzt und deren Ansatz vermehrt.

Gesetze der Fleischbildung.

Es sind diese Beobachtungen durch zahlreiche Versuche verschiedener Forscher mit Milchkühen und Schafen als richtig befunden worden; immer stellte sich heraus, daß zu einer reichlichen und vorteilhaften Fleischmast es nicht allein darauf ankommt große Mengen von Futter den betreffenden Tieren zu geben, sondern daß es ebenso wichtig ist ein gewisses Verhältnis der stickstoffhaltigen (Eiweiß) zu den stickstofffreien Nährstoffen (Nährstoffverhältnis) einzuhalten. Es wurde dann weiter festgestellt, daß auf den Eiweißzerfall besondere Verhältnisse einwirken, daß er beeinflußt wird durch übermäßige Wasseraufnahme, durch starke Kochsalzgaben, durch Sauerstoffmangel (d. h. bei großen Anstrengungen) und wohl auch durch einige Reizmittel in der Nahrung. Auf den Fleischansatz wirkt auch ohne Frage die besondere Beanlagung der betreffenden Tiere ausschlaggebend ein, aber alle diese Einflüsse können doch in keiner Weise die hohe Bedeutung der von Voit und anderen Forschern festgestellten Grundgesetze der Fleischbildung herabdrücken.

Die Fettbildung im Tierkörper.

Was die Fettbildung im Tierkörper anbetrifft, so ist es nicht ganz leicht gewesen, volle Klarheit zu schaffen. Schon Liebig hatte, wie geschildert, eine bestimmte Antwort auf diese Frage gegeben, ohne den direkten Beweis für seine Anschauungen liefern zu können. Daß die Kohlehydrate zur Neubildung von Fett im Tierkörper herangezogen werden, konnte schon durch die Versuche Liebigs und durch die 1848 bis 1850 von Lawes und Gilbert in Rothamsted ausgeführten Fütterungsversuche als erwiesen gelten; dagegen hat wohl G. Kühn in Möckern als erster nachgewiesen, daß eine Vermehrung der Nahrungszufuhr, über den Mindestbedarf hinaus, eine Erzeugung von Fett zur Folge hat, gleichgültig ob dieser Überschuß an Nahrung aus Eiweiß oder aus Kohlehydraten besteht. Später ist durch Versuche von Kern und Wartenberg, Pfeiffer und Lehmann, Wolff u. a. (an Schafen, Schweinen und Ochsen) gleichfalls der Nachweis geführt worden, daß die Fette sowohl aus Proteinstoffen wie aus Kohlehydraten entstehen können. Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß der Physiologe Pflüger stets die Fettbildung aus Eiweiß verneint hat. Wir können die Frage aber heute wohl als ziemlich endgültig dahin beantwortet annehmen, daß die Fettbildung im Tierkörper sowohl aus den Eiweißstoffen wie aus den Kohlehydraten und selbstverständlich auch aus dem Fett des Futters erfolgen kann.

Bedeutung der Rohfaser und der Amide. Dynamische Äquivalente.

Von den physiologischen Forschungen haben für die Fütterung der landwirtschaftlichen Nutztiere auch die Arbeiten besondere Bedeutung, die sich mit der Bedeutung der Rohfaser und der nichteiweißartigen stickstoffhaltigen Bestandteile des Futters beschäftigen; wir werden weiterhin darauf zurückkommen müssen. An dieser Stelle sei noch der grundlegenden Untersuchungen M. Rubners über die dynamischen Äquivalente, das heißt die Vertretungswerte der Nahrungsstoffe im Tierkörper, gedacht. Auf diesem Gebiet haben auch Stohmann und später O. Kellner wertvolle Untersuchungen ausgeführt. Es wurde durch sie festgestellt, daß sowohl im Kalorimeter wie im Tierkörper 1 g Fett eine Energiemenge erzeugt, die im Mittel 9,4 Kalorien entspricht, daß die Kohlehydrate (Stärke, Rohrzucker, Traubenzucker) unter den gleichen

Verhältnissen im Mittel 4,1 Kalorien erzeugen. Entsprechend diesem Energieinhalt erfolgt nicht allein die Erzeugung von Wärme und motorischer Kraft, also von kinetischer Energie, sondern auch die gegenseitige Vertretung bei der Fettbildung im Tierkörper, d. h. die Speicherung von potentieller Energie. Beim Eiweiß wurde durch die in der gedachten Richtung ausgeführten Versuche ermittelt, daß keine Übereinstimmung zwischen den im Tierkörper und im Kalorimeter gefundenen Ergebnissen besteht. Sie stellte sich aber wieder ein, wenn man berücksichtigte, daß im Tierkörper die Zertrümmerung der Eiweißstoffe nur bis zum Harnstoff geht, und wenn man den kalorischen Wert des, aus dem zum Versuch dienenden Eiweißquantum, entstehenden Harnstoffs beim Kalorimeterversuch in Abzug brachte. Im Mittel der mit pflanzlichem und tierischem Eiweiß ausgeführten Versuche erzeugte dann 1 g Eiweiß, 4,14 Kalorien also fast genau soviel wie die gleiche Menge Kohlehydrate. In bezug auf die Erzeugung von Wärme, dynamischer Energie und von Fett im Tierkörper sind hiernach Kohlehydrate und Eiweißstoffe gleich hoch einzuschätzen. Diese Gesetzmäßigkeiten im Stoff- und Kraftwechsel haben später Kellner mit zur Aufstellung seiner Stärkewerte geführt.

Grundlagen für die Futterverwertung und Zumessung.

Wie wir bereits bemerkten, laufen alle Bemühungen in der landwirtschaftlichen Fütterungslehre darauf hinaus, für die Futterverwertung brauchbare, das heißt richtige Grundlagen zu finden, die für die Futterzumessung unter den verschiedenen Produktionsverhältnissen praktische Verwendung finden können. Wie wir heute klar erkennen, ging man aber zu frühzeitig zu einer rein chemischen Behandlung unseres Gegenstandes über.

Nach Überwindung der Heuwerte legte man zu Beginn der fünfziger Jahre den Hauptwert auf die Zusammensetzung der Futtermittel; man bestimmte darin aber nur den Gesamtgehalt an Rohnährstoffen, von denen die Rohfaser, als unverdaulich, unberücksichtigt blieb. Die Entwicklung der Methodik der chemischen Analyse, die zur Unterscheidung der Futterbestandteile in Rohprotein, Rohfett, Rohfaser, stickstofffreie Extraktstoffe (wie die löslichen stickstoffíreien Bestandteile der Futterstoffe genannt wurden), Rohasche führte, verdanken wir, neben Liebig, besonders Henneberg in Göttingen. Auf Grund der hierdurch geschaffenen Möglichkeit, die Futtermittel in einzelne Nährstoffe zu zerlegen und durch eine Anzahl von Fütterungsversuchen, bei denen die zugeführten Mengen von Rohnährstoffen berücksichtigt wurden, hat man auch gleich versucht, die Berechnung von Futterrationen auf den Gehalt der Futterstoffe an Rohnährstoffen aufzubauen, (Grouven).

Verdaulichkeit der Futterstoffe.

Aber schon die in den Jahren 1851 bis 1854 von E. Wolff ausgeführten und die einige Jahre später von Henneberg und Stohmann veröffentlichten Versuche zeigten deutlich, daß bei der Beurteilung des Nährwertes der Futtermittel, also bei der Berechnung von Futterrationen, nicht allein der Gehalt an stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährstoffen in betracht kommt, sondern auch deren Aufnahmefähigkeit durch den tierischen Organismus, also deren Verdaulichkeit. Die Weender Versuche ließen erkennen, daß die organischen Bestandteile verschiedener Futtermittel in außerordentlich ver-

schiedenem Grade verdaulich sind, daß es Futtermittel gibt, von deren organischer Substanz 90% und andere von deren organischer Substanz nur 30% verdaut werden. Zur selben Zeit wurde von Ritthausen, Stöckhardt und auch von Henneberg und Stohmann gezeigt, daß bei Wiederkäuern ein beträchtlicher Teil der Rohfaser unter Umständen bis zu 70% im Kot nicht wieder erscheint, sondern scheinbar verdaut wird.

Alle diese für die Fütterung außerordentlich wichtigen Beobachtungen gaben die Veranlassung, daß man in Weende und Hohenheim und an zahlreichen anderen Versuchsstationen eine große Anzahl von Versuchen ausführte, um die Verdaulichkeit der verschiedenen Futtermittel festzustellen; Stoffwechsel- und Verdauungsversuche beherrschten die ganze Tätigkeit der auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher.

Fütterungsnormen auf Grund der vorhandenen verdaulichen Nährstoffe (E. v. Wolff).

Trotz der zahlreichen bei diesen Arbeiten gewonnenen Aufklärungen wagte man längere Zeit nicht, die neuen Erfahrungen auch bei der Berechnung der Futterrationen zu verwenden, mit anderen Worten, sie der Praxis zugänglich zu machen. Erst im Jahre 1874 wurden von E. Wolff auf Grund der Gehalte der Futtermittel an verdaulichen Nährstoffen neue Normen für die Bewertung der Futtermittel und für die Fütterung geschaffen, die zweifellos gegen die älteren einen ganz wesentlichen Fortschritt darstellen. In den Wolffschen Tabellen über Futtermittel und Fütterungsnormen sind ausschließlich die Ergebnisse direkter Versuche und Untersuchungen benutzt worden; wir haben es somit zweifellos mit einer gesunden Grundlage für die Praxis zu tun, die nur mit den wirklichen Nährstoffen des Futters rechnete, welche durch den Verdauungsvorgang in den tierischen Organismus übergegangen waren, und alle die Stoffe ausschaltete, die im Kot, also unbenutzt, den Körper wieder verließen.

Bei diesen Berechnungen ist eines Umstandes nicht gedacht worden, der dazu geführt hat, daß die schärfer beobachtende Praxis sich vielfach von den Wolffschen Fütterungsnormen abwendete, und daß eine weitere Umgestaltung dieser Normen sich als notwendig herausstellte. Wenn man nämlich den Nährwert der Futtermittel nach verdaulichen Nährstoffen berechnet, dann müssen Futtermischungen mit gleichen Mengen von verdaulichem Eiweiß, Fett und Kohlehydraten als in ihrer Futterwirkung gleichwertig bezeichnet werden, ganz gleichgültig welche Futtermittel zur Herstellung dieser Mischung gedient haben. Es muß zum Beispiel für die Nährwirkung gleichbedeutend sein, ob eine bestimmte Menge von verdaulichen Nährstoffen aus Heu, Stroh, Kartoffeln, Rüben, Körnern oder irgend welchen Abfallstoffen stammt. Daß diese Annahme nicht allgemein richtig sein kann, hat die Praxis gefühlt und durch die Ablehnung der Wolffschen Fütterungsnormen zum Ausdruck gebracht; es blieb O. Kellner vorbehalten, nicht nur den Beweis für die Unrichtigkeit der Futterbewertung und Futterzumessung allein nach dem Gehalt der Futtermittel an verdaulichen Nährstoffen zu erbringen, sondern auch gleichzeitig der Praxis hierfür neue, richtigere Maßstäbe zu übergeben.

Kellners Untersuchungen.

Hiermit wären wir beim neuesten Standpunkte der landwirtschaftlichen Fütterungslehre angelangt; um ihn klarzulegen, wollen wir kurz die Arbeiten

Kellners vorführen und häufig den Autor selbst sprechen lassen. Kellner ging zunächst darauf aus, einen Maßstab zu gewinnen, mit dem die Wirksamkeit der verschiedenen Futtermittel gemessen werden konnte: Er stellte zuerst Fütterungsversuche mit den einzelnen Nährstoffen, mit Stärkemehl, mit Zucker, mit reiner Zellulose, mit Eiweiß, mit Fett, sämtlich in reiner und zerkleinerter Form, an, und wählte als Versuchstiere, um den einfachsten Fall der tierischen Produktion herauszugreifen, ausgewachsene Rinder, die zur Mast aufgestellt worden waren. Die Ausführung der Versuche war kurz die folgende: Zu einem Grundfutter, dessen Nährwirkung — mit Zuhilfenahme des besonders hierzu eingerichteten Pettenkoferschen Respirationsapparates und ferner durch genaueste Feststellung aller Bestandteile der Einnahmen und Ausgaben — während zwei bis drei Wochen ermittelt worden war, wurde der zu prüfende Einzelnährstoff in bestimmter Menge (z. B. pro Tier 2 kg Stärkemehl) zugelegt und während längerer Zeit auf demselben Wege wie beim Grundfutter die Wirkung gemessen. Im Durchschnitt einer größeren Zahl von Versuchen, die auf diese Weise mit Stärkemehl ausgeführt worden sind, ergab sich, daß aus je 1 kg dieses Nährstoffs 248 g Körperfett gebildet wurden, ein Betrag, in dem eine kleine festgestellte Menge neu angesetzten Fleisches mit eingeschlossen ist. Nach der Versuchsanlage ist dieser Betrag das Maximum der Leistung, die beim Rinde vom Stärkemehl zu erwarten ist. In gleicher Weise wurden von Kellner auch die anderen Futtermittelbestandteile untersucht und gefunden, daß aus 1 kg der Nährstoffe höchstens die folgenden Mengen von Körperfett entstehen können:

Aus 1 kg verdaulichem Eiweiß	235 g Fett
Aus 1 kg verdaulichem Stärkemehl . . .	248 g Fett
Aus 1 kg verdaulicher Rohfaser	248 g Fett
Aus 1 kg verdaulichem Rohrzucker . . .	188 g Fett
Aus 1 kg verdaulichem Fett	474—598 g Fett

Das anerkannt beste Maß für die dem Futter und auch den daraus gebildeten tierischen Stoffen innewohnende Energie ist der Wärmewert. Wenn man nun den Wärmewert dieser Fettmengen mit dem Wärmewert der Nährstoffe, aus denen sie entstanden sind, vergleicht, so ergibt sich, daß keiner der verdaulichen Nährstoffe mit vollem Betrage zum Ansatz gelangt, sondern daß immer größere Verluste eintreten, die durch Fäulnis- und Zersetzungsvorgänge im Futterbrei, sowie durch den für die Umwandlung in Fett notwendigen Kraftaufwand verursacht werden.

Auch mit den stickstoffhaltigen Stoffen nichteiweißartiger Natur, die im Pflanzenreiche weite Verbreitung besitzen und in manchen Futtermitteln mehr als die Hälfte des Rohproteins ausmachen, den sogenannten Amiden, hat Kellner sich beschäftigt und namentlich mit Asparagin Versuche bei Schafen über dessen Wirkung auf die Fettbildung ausgeführt. Es hat sich dabei gezeigt, daß das Asparagin an der Fettbildung nicht beteiligt ist. Wie sich im allgemeinen die Rolle und die Wirkung der Amide, ein Gemisch sehr verschiedenartiger

Verbindungen, bei der Fütterung der Nutztiere gestaltet, ist durch die Kellnerschen Versuche nicht entschieden; es ist neuerdings auf diesem Gebiete von Morgen, Fingerling u. a. weiter gearbeitet worden. Von den organischen Säuren wurde von Kellner nur die Milchsäure geprüft, die sich in den Futtermitteln während des Einsäuerns in größeren Mengen bildet. Versuche mit Schafen zeigten, daß auch Milchsäure, wie das Asparagin, ein zu einfacher Stoff ist, als daß Körperfett daraus erzeugt werden könnte.

Wertigkeit der Futtermittel nach Kellner.

Mit den geschilderten Versuchen war ein Maßstab für die Leistung der einzelnen reinen Nährstoffe gewonnen, und Kellner ging jetzt dazu über, diesen Maßstab auf die Leistung der einzelnen Futtermittel, die ja stets ein inniges Gemenge der Nährstoffe darstellen, anzuwenden. Bei den zunächst geprüften Ölkuchenmehlen, wie Baumwollsaatmehl, Erdnußmehl, Kokosmehl und Leinkuchenmehl zeigte sich, daß sie ganz ebenso wirkten, als ob die in ihnen enthaltenen verdaulichen Nährstoffe in reiner Form den Tieren zugeführt worden wären, sie erwiesen sich mit anderen Worten als vollwertig. Ein ganz anderes Ergebnis zeigte sich bei einer anderen Gruppe von Futtermitteln, den Heu- und Stroharten. Während bei Vollwertigkeit der vorhandenen verdaulichen Nährstoffe aus 1 kg Haferstroh hätten entstehen müssen 109,7 g Körperfett, entstanden nur 66,1 g, beim Weizenstroh stellte sich das Verhältnis noch ungünstiger, anstatt 104,1 g, Körperfett wurden nur 22,1 g gebildet. Die beiden Stroharten waren hiernach minderwertig und es zeigte sich im allgemeinen bei den Rauhfutterstoffen, daß im Durchschnitt 100 g verzehrte Rohfaser den Fettansatz um 14,3 g herabdrückten. Durch eine Reihe jahrelang fortgeführter glänzender Untersuchungen hat dann Kellner gezeigt, daß die Wirkung der verdaulichen Nährstoffe sehr verschieden ist, je nachdem sie in der einen oder anderen Gruppe von Futtermitteln zum Verzehr gelangt, und es folgt daraus ohne weiteres, daß es falsch ist, die verdaulichen Nährstoffe zur Grundlage der Futterberechnung zu machen. Zweifellos muß die Wertigkeit der verschiedenen Futterstoffe bei der Futterberechnung Berücksichtigung finden.

Fütterungsnormen auf Grund der Mengen verdaulichen Eiweißes und des Stärkewertes nach Kellner.

Die Nährwirkung eines jeden Futters wird durch zwei Faktoren bestimmt, nämlich einerseits von der gesamten Energie des Futters, die nach Abzug aller Nebenausgaben für die Kau- und Verdauungsarbeit, die Darmbelastung, die Fäulnisvorgänge im Futterbrei und die Assimilationsarbeit übrig bleibt und andererseits von den zur Verfügung stehenden Mengen verdaulichen Eiweißes. Den Energieinhalt des Futters kann man nach Kellners Erwägungen in verschiedener Form ziffernmäßig zum Ausdruck bringen; man kann die Zahl der Wärmeeinheiten angeben, die aus dem Futter dem Tiere in verwertbarer Form zufließen, oder man kann die Menge Fett, die im Maximum aus dem Futter zu entstehen vermag, als zuverlässiges Maß einstellen. Für geeigneter aber und dem Laien verständlicher — es wird dieser Standpunkt von einigen Seiten nicht geteilt — hielt es Kellner, die Wirkung des reinen Stärkemehls als Grundlage zu nehmen und für jedes Futtermittel anzugeben, welche Menge verdaulicher Stärke dasselbe zu leisten vermag wie 100 kg des betreffenden Futtermittels. Dieses Maß bezeichnete Kellner als Stärkewert, der also

angeben soll, daß das betreffende Futter dem Tiere gerade soviel Material zur Erhaltung und Erzeugung von Körperfett und Muskelkraft zuführt, wie die durch die Stärkewert-Zahl angegebene Menge Stärke. Da nun aber andererseits dem Eiweiß noch ganz besondere Aufgaben im Tierkörper zufallen, so kommt man für die Bemessung des Futters für bestimmte Zwecke mit dem Stärkewert allein nicht aus. Man muß auch noch wissen, wie viel verdauliches Eiweiß in jedem Futtermittel enthalten ist und wieviel davon den Tieren je nach ihrem Alter und dem Fütterungszweck im Durchschnitt zu reichen ist. An die Stelle der Rechnung mit verdaulichen Nährstoffen hat Kellner somit die einfachere und vor allen Dingen richtigere Rechnung mit verdaulichem Eiweiß und Stärkewerten gesetzt und diese Rechnung für die verschiedensten praktischen Zwecke systematisch durchgeführt und in übersichtlichen und ausführlichen Tabellen niedergelegt, die in sehr großer Zahl in die Hände des praktischen Landwirts gelangt sind und tatsächlich mit Erfolg benutzt werden.

Die zahlreichen Nachprüfungen der Produktionswerte, die von wissenschaftlichen und praktischen Kreisen erfolgten, haben im allgemeinen ergeben, daß die von Kellner geschaffenen Grundlagen die richtigen Wege weisen und, gegenüber den Wolffschen Fütterungsnormen, einen bedeutenden Fortschritt darstellen, der auch dadurch noch besonders deutlich in die Erscheinung tritt, daß der Stärkewert sämtliche verdaulichen Nährstoffe umfaßt und daß es bei seiner Verwendung völlig gleichgültig ist, wieviel Rohfaser vorhanden ist und welchen Wert sie hat, wieviel Prozente Amide im Rohprotein stecken, wieviel organische Säuren und andere minderwertige organische Verbindungen im Rohfett und unter den stickstofffreien Extraktstoffen sich finden.

Weiterentwicklung der Fütterungslehre.

Selbstverständlich stellen die Kellnerschen Angaben nicht den Endpunkt der Entwicklung der Fütterungslehre dar. Die Tierphysiologie, die der Ernährungslehre der Nutztiere schon unschätzbare Dienste geleistet hat, wird das auch weiterhin tun. Die Erkenntnis der Dinge ist eben dann erst vollkommen, wenn sie vollständig wahr und geordnet ist. Daß dieses Ziel schon jetzt erreicht wäre, kann nicht behauptet werden, wohl aber, daß man auf gutem Wege dahin sich befindet. Durch die äußerst mühsame, umfassende und folgerichtige Tätigkeit Kellners ist auch bereits ein Standpunkt erreicht, mit dem der Praktiker zunächst zufrieden sein kann.

Unsere Schilderungen bezwecken nur, dem Leser einen ganz allgemeinen Überblick über die Fortschritte und den gegenwärtigen Stand der Lehre von der Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere zu vermitteln.

Literatur.

Pflanzenernährung. Die agrikulturchemische Literatur, die die Pflanzenernährung und die damit zusammenhängenden Gebiete umfaßt, ist eine recht umfangreiche. Das erste wissenschaftliche Lehrbuch über unseren Gegenstand „Elemente der Agrikulturchemie" schrieb Humphry Davy am Anfang des vorigen Jahrhunderts. Es war aus einer Reihe von Vorlesungen hervorgegangen, die Davy von 1802 an gehalten hatte. Als den Anfang unserer Wissenschaft haben wir weiter vorn das Jahr 1840 genannt, und zwar ist Justus Liebigs Buch „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie" als das Fundament der Agrikulturchemie zu bezeichnen. Dem Liebigschen Buch gingen voraus die „Bodenkunde" (1837) und die „Lehre vom Dünger" (1839) von C. Sprengel in denen sich viele ganz modern anmutende Anschauungen, so über die Bedeutung der Aschenbestandteile der Pflanzen und das Gesetz des Minimums finden, ohne daß sie die Bedeutung wie bei Liebig gewonnen hätten. Fast gleichzeitig wie Liebig in Deutschland wirkte in Frankreich in ähnlichem Sinne Boussingault dessen wichtigste Forschungsresultate in seiner „Agronomie, chimie agricole et physiologie" (1860) (auch deutsch von Graeger) zusammengefaßt sind. Von den Schriften gegen Liebig seien nur die von Lawes und Gilbert in Rothamsted und die von E. Wolff „Die Erschöpfung des Bodens durch die Kultur" (1856) genannt: In der Folgezeit sind dann eine Anzahl von Lehrbüchern der Agrikulturchemie (Pflanzenernährung und angrenzende Gebiete) erschienen, so von Stöckhart, Henneberg und Stohmann, E. Reichardt, W. Schumacher, W. Knop, E. Wolff, A. Sachse, Grandeau, Adolf Mayer, Hellriegel. Schriften die allein die Düngerlehre behandeln verfaßten u. a. E. Wolff, P. Wagner, M. Maercker, O. Stutzer, Heinrich, O. Lemmermann. Mit hierhergehörigen Fragen beschäftigt sich auch eine größere Anzahl von Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft.

Von den regelmäßig erscheinenden Zeitschriften und Jahresberichten seien genannt: „Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen", „die Zeitschrift für das landw. Versuchswesen in Österreich", Biedermanns Zentralblatt für Agrikulturchemie und der Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie. Bei der Vielseitigkeit des Gebietes und der engen Berührung mit der praktischen Landwirtschaft finden sich viele gute agrikulturchemische Abhandlungen auch in anderen Zeitschriften vor; das „Zentralblatt" und der „Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie" haben sich seit langer Zeit große Mühe gegeben, alle die im In- und Auslande erschienenen Veröffentlichungen von irgend welcher Bedeutung zu sammeln und übersichtlich geordnet im Auszuge wiederzugeben.

Tierernährung. Der erste Versuch, eine brauchbare Grundlage für die Futterzumessung zu schaffen, ist von Albrecht Thaer gemacht worden; seine Heuwertstheorie findet sich in seiner Schrift: „Grundsätze der rationellen Landwirtschaft". Den Grund zur heutigen Ausgestaltung der Tierernährungslehre legte Liebigs bekanntes Buch:

„Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie". Während dieses Buch von LIEBIG 1842 erschien, wurde das von BOUSSINGAULT verfaßte, ähnlich gerichtete Werk: „Die Landwirtschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik und Meteorologie" zuerst im Jahre 1844 veröffentlicht. Beide Schriften, zu denen sich im Jahre 1845 das Buch von J. R. MAYER in Heilbronn: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel" gesellte, sind von außerordentlichem Einfluß auf die danach lebhaft einsetzende Forschung und die sich daraus herleitenden Veröffentlichungen geworden. Ein großer Teil dieser Veröffentlichungen, teils Futtermitteluntersuchungen, teils die Ergebnisse von Fütterungsversuchen, teils rein physiologische Versuchsresultate finden sich in den „Landwirtschaftlichen Versuchsstationen" in den „Landwirtschaftlichen Jahrbüchern", im „Journal für Landwirtschaft" u. a. und sind zusammengetragen worden in „BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie" und im „Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie".

Zusammenfassende Werke über die Zusammensetzung von Pflanzen und Tierstoffen erschienen dann: 1871 von E. WOLFF, nämlich: „Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Produkten, Fabrikabfällen und wildwachsenden Pflanzen", und 1891 von TH. DIETRICH und J. KÖNIG: „Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel, nach vorhandenen Analysen und Untersuchungen zusammengestellt." Von den die Ernährungslehre, so weit sie uns hier angeht, behandelnden Schriften sind aus den siebziger und achtziger Jahren zu nennen: E. WOLFF: „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere. Kritische Zusammenstellung der in neuerer Zeit durch tierphysiologische Versuche erlangten Resultate in ihrer Bedeutung für die Aufgabe der landwirtschaftlichen Tierhaltung" (1876) und ferner J. KÖNIG: „Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, ihre Verfälschungen und deren Nachweis, mit einer Einleitung über die Ernährungslehre" (1880). Einen maßgebenden Einfluß auf die ganze Arbeitsrichtung und Methodik auf unserem Gebiet hat bis auf den heutigen Tag das bekannte Buch von TH. L. W. BISCHOFF und K. VOIT „Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers, durch neue Untersuchungen festgestellt" (1860) ausgeübt — und es muß deshalb hier auch der schönen Arbeiten der VOITschen Schule gedacht werden, die sich in „LIEBIGS Annalen der Chemie" und in der „Zeitschrift für Biologie" finden. Wichtige Abhandlungen für die Entwicklung unserer Lehre finden sich auch in den von HENNEBERG und STOHMANN veröffentlichten „Beiträgen zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer", zuerst 1860 erschienen. Von den Lehrbüchern seien noch genannt: SETTEGAST: „Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere", J. KÜHN: „Die rationelle Ernährung des Rindes" und die „Fütterungslehre" von E. v. WOLFF.

Die weitere Literatur findet sich dann in den oben erwähnten Zeitschriften und Jahresberichten. Eine neue Zusammenfassung mit neuen Gesichtspunkten tritt uns im Jahre 1905 entgegen, in KELLNERS: „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere, Lehrbuch auf der Grundlage physiologischer Forschung und praktischer Erfahrung." In der Zwischenzeit hat dieses Buch, das eine wichtige Phase in der Entwicklung der Tierernährungslehre darstellt, bereits sechs Auflagen erlebt; eine kleine allgemein verständliche Ausgabe hat sich dem größeren Werke zugesellt, und die für den Praktiker wichtigen Angaben sind auch in den weitverbreiteten landwirtschaftlichen Kalender von MENTZEL und von LENGERKE übergegangen.

Es soll ferner darauf hingewiesen werden, daß im Jahre 1908 auch als IV. Band seiner Agrikulturchemie und als Vervollständigung dieses Werkes von ADOLF MAYER die

„Ernährung und Fütterung der Nutztiere" erschien. In der eingehenden und kritischen Art Mayers werden darin in anziehender Weise alle die zahlreichen Fragen und Schwierigkeiten besprochen die z. B. auch der Kellnerschen Lehre noch innewohnen und die auf unserem Gebiete überall in reicher Anzahl auftauchen. Es sei hier auch gedacht des Sammelwerkes über die Handelsfutterstoffe, das von zahlreichen Mitgliedern des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche abgefaßt worden ist, der „Principals of Animal Nutrition" von Armsby des umfangreichen zweibändigen Werkes von Pott „Handbuch der tierischen Ernährung" über Fütterung und Futtermittel und des Buches von Böhmer über die Kraftfuttermittel.

ACHTER ABSCHNITT.

WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN DER CHEMISCHEN FORSCHUNG UND DER CHEMISCHEN TECHNIK.

Von Otto N. Witt.

Einleitung.

Von allen exakten Wissenschaften besitzt keine in so hohem Maße wie die Chemie die Eigenschaft einer unmittelbaren Anwendbarkeit der Ergebnisse ihrer theoretischen Arbeit auf die praktischen Bedürfnisse des Lebens.

Innige Beziehungen zwischen chemischer Wissenschaft und Technik.

So auffallend ist diese Tatsache, daß sie namentlich im Verlaufe des letzten Vierteljahrhunderts von den verschiedensten Autoren immer und immer wieder zum Gegenstand von Betrachtungen in Abhandlungen, öffentlichen Reden, Denk- und Festschriften gemacht wurde, ja sogar in den Verhandlungen der Parlamente aller Industrievölker nicht selten herangezogen und politisch verwertet worden ist. Als Bahnbrecher auf diesem Gebiete der Wechselwirkungen zwischen Wissenschaft und Technik hat in Deutschland der unsterbliche Liebig gewirkt, dem es zuerst gelang, die weitesten Kreise der Bevölkerung von der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Studiums der wissenschaftlichen Chemie zu überzeugen, als er mit der ihm eigenen Energie und Beredsamkeit für die Begründung von Unterrichtslaboratorien an den Universitäten eintrat. Aber schon vor Liebig hatten namentlich in Frankreich und England die bedeutendsten Forscher sich bemüht, auf die große praktische Anwendbarkeit aller wissenschaftlichen chemischen Arbeit nachdrücklich hinzuweisen.

Beiderseitige Vorteile.

Doch ist das Verhältnis zwischen der reinen chemischen Forschung und ihren Anwendungen in der Technik durchaus kein einseitiges. Die Wissenschaft ist nicht, wie man vielleicht glauben könnte, ausschließlich die Gebende, die Technik die Empfangende. Vielmehr erweist sich diese letztere sehr häufig als die Pfadfinderin, welche durch ihre auf Erwerb gerichtete, vor der Inangriffnahme neuer Gebiete nie zurückschreckende Tätigkeit die Probleme enthüllt, deren theoretische Bedeutung erst später erkannt und weiter verfolgt wird. Ebenso liefert die praktische Arbeit der chemischen Fabriken eine Fülle von Rohmaterial für wissenschaftliche Untersuchungen, welches unzugänglich geblieben wäre, wenn der Theoretiker für die Beschaffung desselben auf die bescheideneren Hilfsmittel seines Laboratoriums sich hätte beschränken müssen.

Dieser befruchtende Einfluß, den die Technik ihrerseits auf die reine Wissenschaft ausübt, ist in seiner Bedeutung vielleicht etwas später erkannt und

gewürdigt worden, als die Segnungen der Wissenschaft für die Technik, und bis auf den heutigen Tag wird von denen, welche sich mit der Diskussion der zwischen beiden Disziplinen bestehenden Beziehungen befassen, je nach ihrer eigenen Tätigkeit die eine oder die andere Seite der Frage stärker betont. Niemand aber wird bestreiten wollen, daß es sich bei dem Verhältnis zwischen der reinen theoretischen Chemie und der chemischen Industrie um eine Wechselwirkung handelt, welche beiden Disziplinen zum größten Vorteil und Segen gereicht. Diese jetzt allgemein verbreitete Erkenntnis ist die Ursache, weshalb theoretische Forschungen chemischen Inhaltes, selbst wenn sie zunächst keine Beziehungen zu den Problemen der Technik aufweisen, stets mit Leichtigkeit und oft in geradezu glänzender Weise die finanzielle Unterstützung der Regierungen sowohl wie privater Personen und namentlich auch industrieller Unternehmungen finden.

Aus der praktischen chemischen Arbeit alter Zeit erwuchs die heutige chemische Wissenschaft.

Die chemische Technik unserer Zeit trägt so sehr in allen ihren Teilen den Stempel der wissenschaftlichen Prinzipien, die in ihr zur Anwendung kommen, daß sie sehr häufig direkt als ein Produkt der chemischen Wissenschaft betrachtet und bezeichnet wird. Dies ist eigentlich nicht richtig, denn es hat ganz unzweifelhaft eine gewerbliche Arbeit chemischer Art schon seit den ältesten Zeiten gegeben, und erst aus der Behandlung der Fragen, welche sie den denkenden Menschen, die sich mit ihr beschäftigten, zu lösen gab, ist die chemische Wissenschaft entstanden. Die chemische Technik früherer Tage trug einen rein empirischen Charakter, und die aus ihr sich entwickelnden wissenschaftlichen Aufgaben fanden Lösungen, die für unser heutiges Empfinden einigermaßen phantastisch erscheinen. Sie mußten es sein, weil das ihnen zur Verfügung stehende Tatsachenmaterial zu lückenhaft war. So entstanden die älteren theoretischen Anschauungen, wie sie in der Alchemie und Iatrochemie und später in der Phlogistontheorie zum Ausdruck kommen. Aber schon damals verloren die mit theoretischen Spekulationen beschäftigten Geister nicht ganz die Beziehungen aus dem Auge, welche zwischen ihren Schlußfolgerungen und der praktischen Durchführung chemischer Arbeit bestanden. Sie stellten praktische Probleme auf, welche ebenso phantastisch waren, wie die Hypothesen, aus denen sie hervorgingen, die aber jahrhundertelang den Gegenstand heißer Bemühungen zahlreicher Adepten bildeten, bei denen zwar nicht das gesuchte Allheilmittel oder der Stein der Weisen gefunden wurden, dafür aber eine Fülle scheinbar weniger wichtiger Tatsachen, die indessen in ihrer Gesamtheit die Grundlage strengerer theoretischer Anschauungen zu werden berufen waren. So bereitete sich die große Epoche der Begründung unserer jetzigen wissenschaftlichen Chemie vor, welche in der zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts sich vollzog und mit den Namen eines Cavendish, Priestley, Wenzel, Black, Scheele, Lavoisier und anderer origineller Geister untrennbar verbunden ist. Durch Davy, Faraday, Gay-Lussac und andere wurde dann die physikalische Seite der chemischen Forschung stärker hervorgehoben, durch Berzelius und seine Schule die analytische Grundlage für die Erforschung der Materie geschaffen.

Alle diese Männer, deren Namen die Geschichte der Chemie mit Recht als die der Begründer der reinen chemischen Wissenschaft feiert, sind auch maßgebend dafür gewesen, daß die chemische Technik der Empirie entsagte, auf welche sie sich früher allein hatte stützen können. Sie wurde wissenschaftlich in allen ihren Maßnahmen, und dies ist wohl der Grund, weshalb man so häufig die Ansicht hört, daß es eine chemische Industrie vor Beginn des 19. Jahrhunderts gar nicht gegeben habe, sondern daß dieselbe als praktische Konsequenz aus der am Ende des achtzehnten Jahrhunderts geschaffenen chemischen Wissenschaft hervorgewachsen sei. Befruchtung der Technik durch die Wissenschaft.

In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall, sondern es hat, wie ich schon bei früheren Gelegenheiten hervorgehoben habe, eine durchaus nicht unbedeutende chemische Technik schon im Mittelalter gegeben. Niemals aber ist eine menschliche Tätigkeit so sehr der Vergessenheit überliefert worden, wie diese chemische Industrie früherer Jahrhunderte. Die auf wissenschaftlicher Grundlage neu geschaffene chemische Technik schämte sich gewissermaßen ihrer früheren rein empirischen Periode und gedachte ihrer so selten wie möglich. Und da die chemische Technik fast nur Erzeugnisse vergänglichen Charakters hervorbringt, so haben wir mit Ausnahme einiger verstaubter Laboratoriumsapparate, welche hier oder dort in Winkeln vergessen schliefen und später den Museen überwiesen worden sind, keinerlei stumme Zeugen, die uns von der chemischen Arbeit älterer Zeiten in so beredter Weise zu berichten imstande wären, wie es für die Kunst und das Kunsthandwerk die Meisterwerke früherer Jahrhunderte tun, die in großer Fülle bis auf unsere Tage sich erhalten haben. Aber gerade diese Erzeugnisse beweisen uns durch die in ihnen sich offenbarende Art ihrer Herstellung sowie durch das in ihnen zur Anwendung gekommene Material an Metallen aller Art, an Gläsern, keramischen Produkten, Textilfasern, Farbstoffen, Lacken, Firnissen und Emaillen, daß die chemischen Hilfsmittel des Mittelalters keineswegs so armselig gewesen sind, wie man heute geneigt ist, anzunehmen. Eine gut entwickelte, jetzt fast vergessene chemische Technik existierte schon im Mittelalter.

Doch noch andere Quellen gibt es, aus denen wir imstande sind, Nachrichten über die vergessene chemische Technik früherer Jahrhunderte zu schöpfen. Es sind dies die Rezepte zur Anfertigung der verschiedensten Chemikalien und Präparate, die sich seit der ältesten Zeit erhalten haben. Einzelne derselben sind schon in den Papyrusrollen der Ägypter aufgefunden und entziffert worden, andere werden erwähnt in den Werken antiker Schriftsteller. Noch reichlicher sind die Nachrichten in der Literatur der Araber, Perser, Chinesen und Japaner, welche allmählich immer mehr und mehr unserer Kenntnis erschlossen wird. Mit der Erfindung der Buchdruckerkunst setzt dann auch in Mitteleuropa die Veröffentlichung der sogenannten Kunstbücher ein, welche in den verschiedensten Ländern erschienen und eine reiche Quelle der Belehrung, in ihrer Gesamtheit aber den Beweis dafür bilden, wie weit es vergangene Tage bereits auf rein empirischem Wege in der Handhabung und chemischen Umformung der Materie gebracht hatten. Spuren derselben.

Wenn somit an der Existenz einer chemischen Technik in längst vergangenen Zeiten nicht zu zweifeln ist, so beginnt doch die bewußte Anlehnung

Bewußte Wissenschaftlichkeit der modernen chemischen Technik.

derselben an die reine Wissenschaft erst mit dem Ende des achtzehnten Jahrhunderts. Die überraschenden Entdeckungen, welche damals den Forschern verschiedener Länder gelungen waren, riefen naturgemäß den Gedanken einer praktischen Verwertung wach. Von verschiedenen Seiten wurden Anstrengungen gemacht, um diesen Gedanken zu verallgemeinern und zur Tat zu machen. In England begründete der bekannte englische Philanthrop Graf Rumford die Royal Institution, deren ausgesprochener Zweck darin bestand, die Errungenschaften der Chemie und Physik den Gebildeten zugänglich zu machen. Ein ganz besonders glücklicher Zufall wollte es, daß diese Gesellschaft im Jahre 1801, kurze Zeit nach ihrer Gründung die Dienste des damals kaum 23jährigen Humphrey Davy sich sicherte, der in geradezu wunderbarer Weise alle Eigenschaften in sich vereinigte, welche für die ihm gestellte neue Aufgabe erforderlich waren. Immer neue Entdeckungen von der größten Tragweite gelangen ihm; dabei besaß er in allerhöchstem Maße die Kunst, das Erforschte in glänzender und verständlicher Weise einem Publikum vorzutragen, welches zwar aus den Gebildetsten einer Nation sich zusammensetzte, bei dem aber der Sinn und Geschmack für die exakten Wissenschaften erst wachgerufen werden mußte. Es unterliegt keinem Zweifel, daß Davys Tätigkeit an der Royal Institution in einer Zeit, als die englischen Universitäten sich mit der Pflege der exakten Wissenschaften noch so gut wie gar nicht befaßten, außerordentlich viel dazu beigetragen hat, um zu bewirken, daß gerade in England eine chemische Industrie zuerst emporblühte, welche in ihrer auf den Großbetrieb gerichteten Art jahrzehntelang das Vorbild der industriellen Bestrebungen der continentalen Länder blieb.

Entwicklung der Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik in England.

Chemische Technik in Frankreich.

Etwas anders vollzog sich die Einleitung der Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik in Frankreich. Hier war es die Regierung, zunächst diejenige der Republik, später die Napoleons des Ersten, welche die Wichtigkeit der durch Lavoisier und seine Schule verkündeten neuen wissenschaftlichen Lehren erkannte und namentlich durch Preisaufgaben ihre Anwendung auf die Technik zu fördern suchte. Am bekanntesten ist in dieser Hinsicht die Aufgabe geworden, welche die Auffindung eines Mittels zur Umwandlung von Kochsalz in Soda betraf und die Schwierigkeiten beseitigen sollte, welche entstanden waren, als der Krieg mit Spanien den Import der durch Veraschen von Strandpflanzen gewonnenen Alicantesoda oder Barilla zum Stillstand hatte kommen lassen. Die Aufgabe, welche etwas für die damalige wissenschaftliche Denkweise scheinbar Unmögliches, nämlich den Ersatz der im Kochsalz enthaltenen starken Salzsäure durch die äußerst schwache Kohlensäure verlangte, wurde fast genau um die Jahrhundertwende durch Nicolas Leblanc in einer Weise gelöst, deren Genialität wir nur dann voll erfassen können, wenn wir versuchen, uns in die Kenntnisse und die wissenschaftliche Methodik jener Zeit hinein zu versetzen. Es ist bekannt, daß Leblanc den Lohn seiner schönen Erfindung nicht erhielt, sondern im Jahre 1806 in größter Dürftigkeit starb, und daß sein Verfahren der Sodafabrikation erst bedeutend später und zwar nicht in Frankreich, sondern in England zu Ehren kam und zur Grundlage einer großartigen Entwicklung wurde.

Frühere chemische Technik in Deutschland.

Wieder anders als in England und Frankreich bahnten sich die Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik in Deutschland an. Hier bildeten namentlich die Apotheken das vermittelnde Glied; aus ihnen ist eine große Anzahl bedeutender Forscher hervorgegangen, aber aus ihnen hat sich auch die Mehrzahl der älteren chemischen Fabriken Deutschlands entwickelt. Die Apotheke, wie sie gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts in jeder größeren Stadt Deutschlands zu finden war, bildete das praktische Resultat der regellosen und verworrenen iatrochemischen und alchemistischen Arbeiten früherer Tage. In ihr wurden nicht nur Heilmittel und Drogen aller Art in den Handel gebracht, sondern vielfach auch dargestellt oder doch wenigstens in passender Weise gereinigt. Die Apotheke war oft das wissenschaftliche Zentrum einer Stadt, und ihr Laboratorium bildete damals stets ihren wichtigsten Teil. Zum Apotheker ging daher auch jeder, der eine wissenschaftliche Frage erörtern wollte oder aus Neigung oder Bedürfnis Veranlassung hatte, sich experimentell zu betätigen. Bekanntlich hat Karl Wilhelm Scheele, welcher nicht nur unabhängig von Priestley und Lavoisier die Bestandteile der Luft, sondern auch außerordentlich viele andere ungemein wichtige Substanzen, insbesondere auch eine große Zahl von organischen Säuren entdeckte, sein gewaltiges Lebenswerk in der freien Zeit vollbracht, die ihm der Betrieb seiner kleinen Apotheke in Köping in Schweden übrig ließ.

Wenn es sich darum handelt, den Einfluß der mit dem Ende des achtzehnten Jahrhunderts einsetzenden chemischen und physikalischen Forschung im heutigen Sinne des Wortes zu untersuchen, und im Anschluß daran auch die Rückwirkung technischer Arbeit auf die Entwicklung der Wissenschaft zu erkennen, so wird man zweckmäßig unterscheiden zwischen solchen Forschungsergebnissen, welche das gesamte Wesen der Industrie als Ganzes umgestaltet haben, und solchen, die einzelnen Industriezweigen zugute gekommen sind und deren Aufblühen bewirkt oder doch wenigstens gefördert haben. Es wird sich empfehlen, Beispiele für diesen letzteren Sachverhalt erst zu erörtern, nachdem die in der ersten Kategorie genannten Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik einigermaßen gekennzeichnet worden sind.

Vielseitigkeit der chemischen Technik.

Die Wirkungen der Forschung auf die chemische Industrie als Ganzes und die Rückwirkungen der Industrie auf die Entwicklung der Forschung. Die chemische Industrie war schon in älterer Zeit ungemein vielseitig. In noch viel höherem Grade gilt dies für unsere heutige Industrie. Diese ist so außerordentlich mannigfaltig, sie beruht auf der Verwendung so verschiedenartigen Rohmaterials und verfolgt so ungleiche Zwecke, daß ihre einzelnen Zweige oft nur recht geringe Ähnlichkeit miteinander haben. Trotzdem gibt es gewisse, allen Teilen der chemischen Industrie gemeinsame Gesichtspunkte, und gerade durch den Hinweis darauf, daß dies so ist, durch die Geltendmachung dieser Gesichtspunkte und die nähere Erforschung derselben hat die Wissenschaft der Technik den größten Dienst geleistet.

Gemeinsame Gesichtspunkte ihrer verschiedenen Zweige.

Bedeutung energetischer Gesichtspunkte.

Eine Errungenschaft, welche vielleicht mehr als irgend eine andere den Anspruch darauf erheben kann, modern und von der Denkweise früherer Zeiten unberührt zu sein, ist die Erkenntnis des Wesens der Kräfte und der Beseelung der Materie durch die mit ihr verbundene Energie. Selbst die Begründer der heutigen chemischen Wissenschaft waren sich über den Begriff der Kräfte noch nicht klar, sondern vielfach befangen in der Vorstellung eines stofflichen Charakters von Wärme, Licht, Elektrizität und Magnetismus, denen sie allerdings Gewichtslosigkeit zubilligten, und die sie daher in der unklaren Bezeichnung der „Imponderabilien" zusammenfaßten. Vielleicht war es gerade dieser unglückliche Name, der zunächst die Technik davon abhielt, sich mit der schwerwiegenden wirtschaftlichen Bedeutung dieser Imponderabilien zu befassen.

Wirtschaftliche Bedeutung der Energetik.

Nach und nach freilich dämmerte den Industriellen die Erkenntnis auf, daß die Erzeugung der für sie so notwendigen Wärme, so imponderabel dieselbe auch sein mochte, doch außerordentlich große Gewichte an Brennmaterial verschlang und daß gerade die Ausgaben für dieses einen der wichtigsten Posten in der alljährlich aufgestellten Bilanz bildeten. Als dann durch Robert Mayer, Helmholtz, Joule und ihre Schule die große Lehre von der Erhaltung der Energie geschaffen und von ihnen, sowie anderen Forschern als mechanische Wärmetheorie und Kinetik der Gase ausgestaltet und namentlich auch in ihren technischen Anwendungen gewürdigt wurde, da zögerte auch die chemische Technik nicht, die naheliegenden Konsequenzen zu ziehen, was ihr um so leichter wurde, nachdem durch die Forschungen von Julius Thomsen, Berthelot und vielen anderen die Thermochemie begründet und damit die systematische Betrachtung der Energetik chemischer Vorgänge erschlossen worden war.

Wir wissen heute, daß jeder chemische Vorgang eine materielle Seite, nämlich die Umgruppierung der Atome der in Wechselwirkung tretenden Moleküle, und eine energetische Seite, eine Neuordnung in der Verteilung der Kräfte, mit welchen diese Atome beladen sind, besitzt. Beide miteinander untrennbar verbundene Erscheinungen müssen gewürdigt werden, wenn es sich um die erschöpfende Erkenntnis einer Reaktion, um die volle Beherrschung ihres Verlaufes, namentlich auch im wirtschaftlichen Sinne, handelt.

Bedeutung der Wärme in der chemischen Arbeit.

Daß sehr viele chemische Arbeiten sich nur unter Erwärmung, oft sogar bis auf sehr hohe Temperaturen, andere wieder nur unter Abkühlung durchführen lassen, das war schon den Alchemisten des Mittelalters bekannt, und auch die Mittel zur Herbeiführung der geeigneten Temperaturbedingungen standen ihnen, wenn auch in sehr viel beschränkterem Maße als uns, zur Verfügung. Selbst die Erkenntnis, daß es sich bei manchen chemischen Prozessen nicht nur um äußere Wärmezufuhr handelte, sondern daß in dem Prozeß selbst Wärme entbunden oder latent werden kann, mag ihnen in unklarer Form schon geläufig gewesen sein. Aber das Rechnen mit der Wärme, die Würdigung nicht bloß ihrer, in der erzielten Temperatur zum Ausdruck kommenden Intensität, sondern auch der in Calorien ausgedrückten aufzuwendenden Wärme-

mengen und ihrer Bedeutung für die Kosten der vorgenommenen Arbeit blieb erst unserer Zeit vorbehalten.

Praktische Thermochemie.

Cavendish, der wohl als erster den Begriff der spezifischen Wärme ausbildete, und Dulong und Petit, welche denselben zur Begründung der Lehre von der Atomwärme benutzten, können als Pfadfinder auf dem hier zur Betrachtung stehenden Gebiete gelten, und den letztgenannten Forschern verdanken wir auch den ersten, freilich noch sehr unvollkommenen Versuch einer Berechnung des Wärmeinhaltes technischer Brennmaterialien. Von besonderer Bedeutung für die Technik wurde dann die Ausarbeitung genauer kalorimetrischer Methoden, wie sie durch Regnault und ganz besonders durch Bunsen erfolgte. Durch sie wurde die experimentelle Erforschung der Energetik chemischer Vorgänge vorbereitet, wie sie später durch die oben genannten Begründer einer systematischen Thermochemie in jahrelanger geduldiger Arbeit zustande kam. Bis auf den heutigen Tag ist die experimentelle kalorimetrische Messung ein zuverlässigeres Mittel für die Ermittlung des Wärmeinhaltes von Brennmaterialien geblieben als die Berechnung desselben aus den Ergebnissen der Analyse.

Calorimetrie.

Die Berthelotsche Bombe, jener handliche kleine Apparat zur Bestimmung von Verbrennungswärmen, den sein Erfinder zunächst im Hinblick auf wissenschaftliche Untersuchungen konstruierte, ist heute ein unentbehrliches Hilfsmittel der Technik, dessen Anwendung zur Ermittlung des Wirkungswertes der Heizmaterialien genau ebenso notwendig ist, wie die analytische Prüfung der für die Arbeit einer Fabrik benutzten Rohstoffe.

Ausnutzung der Wärme.

In solcher, hier natürlich nur in einigen ihrer wichtigsten Gesichtspunkte angedeuteten Arbeit gelangte die Technik allmählich dazu, ihren Aufwand an Energiequellen und insbesondere an Brennmaterial zu kontrollieren und zu beherrschen. Wenn man in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts sich auf den Standpunkt gestellt hatte, daß unter einem Dampfkessel oder einem Schmelzapparat so viel Kohle verfeuert werden müsse, als erforderlich ist, um das Sieden des Wassers oder die Schmelzung des Reaktionsgemisches zu bewirken, so sah man in der zweiten Hälfte mehr und mehr ein, daß dieser Erfolg sich je nach der Konstruktion der Feuerungen und der benutzten Apparate und der mehr oder minder sorgfältigen Vermeidung von Wärmeverlusten mit ganz verschiedenem Aufwand an Brennmaterial erreichen läßt. So ergab sich als Resultat der wissenschaftlichen Forschungen über das Wesen der Wärme für die chemische Industrie das wichtige Prinzip ihrer bestmöglichen Ausnutzung.

Wiedergewinnung benutzter Wärme.

Einmal im Besitz dieses Prinzips zögerte die Technik nicht, ihre eigenen Bahnen zu gehen und die gewonnene Erkenntnis in ihrem Sinne auszugestalten. Ein neues Prinzip, das Prinzip der Wärmeregeneration, der Wiedergewinnung schon benutzter Wärme, wurde geschaffen, und wir können heute ruhig sagen, daß der finanzielle Gewinn, der im Verlaufe kaum eines halben Jahrhunderts der Technik aus der immer wachsenden Anwendung dieses Prinzips erblühte, sich nicht nach Millionen, sondern nach Milliarden berechnet.

Bedeutung der Gasfeuerungen.

In der außerordentlichen Erleichterung der Wärmeregeneration bei der Benutzung gasförmiger Brennstoffe liegt der Grund für die in der zweiten

Hälfte des 19. Jahrhunderts allmählich sich geltend machende und noch immer wachsende Vorliebe für die Verwendung von Gasfeuerungen. Für den wissenschaftlich gebildeten Laien, der da weiß, daß in einer mit Kohle oder Holz betriebenen Feuerung das Brennmaterial durch die Mitwirkung der zugeführten Luft sich doch zunächst in Gase verwandelt, ehe es der Flammenbildung und schließlichen vollständigen Verbrennung anheimfällt, mag der Gedanke, das Brennmaterial zunächst im Generator zu vergasen und erst das erzeugte Gas an den eigentlichen Ort der Verbrennung zu leiten, wenig wichtig erscheinen, ja er wird vielleicht sogar die Zweckmäßigkeit dieser Maßnahme nicht recht einsehen können, wenn er sich erinnert, daß schon in dem Vorgang der Vergasung im Generator eine gewisse Menge von Wärme entbunden wird. Erst wenn er erfährt, daß das erzeugte Gas, im Gegensatz zu einem festen Brennstoff, im Regenerator mit der Wärme der Abgase aufs Neue beladen werden kann, wenn er ferner die verschiedenen Hilfsmittel kennen lernt, durch welche dem Verluste der im Generator freiwerdenden Wärme vorgebeugt werden kann, erkennt er allmählich die ungeheure Bedeutung regenerativer Gasfeuerungen, um deren Einführung in die Technik Friedrich Siemens sich so große Verdienste erworben hat.

Akzessorische Vorteile derselben.

Wenn durch die Benutzung von Gasfeuerungen auch manche andere Übelstände der alten Heizungsmethoden, namentlich die für viele Zwecke so unangenehme Wirkung der Flugasche, vermieden und die Rauch- und Rußplage gemildert werden, so ist das eine Gabe, welche der Technik bei der Ausgestaltung ihrer Beheizungsmethoden gewissermaßen als Belohnung für ihren Fleiß und ihre Energie mit in den Schoß fiel.

Eine andere hochwichtige und der Anschauungsweise früherer Zeiten vollkommen fremde Neuerung, die ebenfalls erst auf Grund der wissenschaftlichen Forschungen des 19. Jahrhunderts zustande kommen konnte, liegt in der Fortleitung der Wärme und anderer Energieformen und der dadurch ermöglichten, für den rationellen Betrieb von Fabriken so ungemein wichtigen Zentralisation der Energieerzeugung.

Zentralisation der Wärmeerzeugung.

Die chemische Arbeit früherer Jahrhunderte, welche von den verschiedenen Formen der Energie nur die Wärme benutzte, um das Spiel der chemischen Affinitäten zu entfesseln und zu leiten, kannte kein anderes Mittel, ihren Reaktionsgemischen Wärme zuzuführen, als dasjenige einer fast unmittelbaren Berührung mit der die Wärme erzeugenden Flamme. Wer etwas kochen wollte, mußte dies in einem Gefäß tun, unter dem eine Feuerung von entsprechender Größe im Gange gehalten wurde. Für eine Fabrikanlage im heutigen Sinne des Wortes, in der gleichzeitig viele Operationen vorzunehmen sind, bedeutet dies eine Unzahl von Feuerungen, welche beaufsichtigt werden müssen und daher einen großen Aufwand an Arbeit erfordern, ganz abgesehen von den unvermeidlichen Wärmeverlusten, welche mit dem Betriebe vieler Feuerungen verknüpft sind. Mit der Einführung des Dampfes macht sich auf diesem Gebiete eine durchgreifende Umgestaltung geltend; die Erzeugung der gesamten zu Koch- und Heizzwecken erforderlichen Wärme kann in einer Dampfkessel-

anlage zentralisiert und der erzeugte Dampf auf weite Entfernungen fortgeleitet werden. Gleichzeitig wird auch in derselben Weise wie in der ganzen übrigen Industrie die Möglichkeit gegeben, durch weitgehende Verwendung von Dampfmaschinen an allen Orten der Fabrik, wo dies nötig erscheint, mechanische Arbeit zu erzeugen und so die menschliche Arbeitskraft zu unterstützen und auf das Vielfache zu steigern. Annehmlichkeiten der Verwendung von Dampf.

In neuester Zeit hat dann, wie allgemein bekannt, das Zentralisationsprinzip eine ungeahnte Erweiterung durch die Einführung elektrischer Arbeitsmethoden erfahren. Und wie die chemische Industrie nicht gezögert hat, sich die neue Quelle motorischer Kraft zunutze zu machen, so hat sie sehr bald auch begonnen, den elektrischen Strom ganz ebenso wie den Dampf als höchst bequemes Mittel zur Übertragung und Erzeugung von Wärme auszunutzen. Vor dem Dampf hat die Elektrizität in dieser Verwendung den großen Vorzug voraus, daß sie auf noch viel größere Entfernungen fortgeleitet werden kann und bezüglich der zu erreichenden Temperaturen keinerlei Beschränkungen unterworfen ist. Ja, sie eignet sich sogar wie kein anderes Mittel für die Erzielung ganz besonders hoher Temperaturen, die sehr weit über das hinausgehen, was auf dem Wege der Verbrennung irgend welcher Heizmaterialien geleistet werden kann. Sie hat uns daher eine starke Erweiterung des Bereiches der uns zugänglichen Temperaturen gebracht. Da ferner der elektrische Strom sich besonders vorteilhaft im Anschluß an die Ausnutzung von Wasserkräften erzeugen läßt, so ist durch die wunderbare neuzeitliche Entwicklung der Elektrotechnik eigentlich erst die wichtige und für die chemische Technik besonders bedeutsame Errungenschaft der „weißen Kohle“ möglich geworden, die Ausnutzung der Energie fließenden Wassers für die Herbeiführung thermischer Wirkungen. Eine ganze Reihe neuer Fabrikationszweige, bei denen es auf die Erzielung sehr hoher Temperaturen ankommt, sind auf solche Weise entstanden und haben sich in den früher meist dünn bevölkerten gebirgigen Gegenden angesiedelt, in welchen große Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Elektrische Zentralisation der Energieerzeugung. Elektrische Heizung. Weiße Kohle.

Aber nicht immer kommt es auf die Erzeugung von Wärme an. In immer wachsendem Maße werden wir uns auch der Bedeutung bewußt, die der umgekehrte Vorgang, die Wärmeabsorption, besitzt. Landläufig bezeichnet man das Problem der Hervorbringung von Temperaturen, welche nicht über, sondern unter derjenigen der Umgebung liegen, mit dem etwas unwissenschaftlichen Ausdruck der Kälteerzeugung. Während frühere Zeiten auf diesem Gebiete kaum etwas anderes kannten, als die Abkühlung durch Eis oder Schnee, gelegentlich wohl auch unterstützt durch die Anwendung von Salzzusätzen in den sogenannten Kältegemischen, beginnen in den siebziger Jahren des 19. Jahrhunderts die Bestrebungen zur systematischen Ausnutzung des Latentwerdens von Wärme beim Versieden verdichteter Gase. Die auf solche Weise entstehenden Kältemaschinen konnten erst geschaffen und auf hohen Wirkungswert gebracht werden, nachdem einigermaßen das Wesen der Gase erkannt war. Hier findet die Lehre von der Kinetik der Gase ihre praktische Verwendung, speziell auch die Forschungen von Andrews über die kritischen Daten, durch Wärmeabsorption. Kältemaschinen.

welche der früher als unantastbar betrachtete Begriff der Incoerzibilität gewisser Gase über den Haufen geworfen wurde. Durch eine richtige und geschickte Verwendung der so gewonnenen Erkenntnis entstand die Industrie der verflüssigten Gase, welche man als eine Gehilfin der gesamten chemischen Technik bezeichnen kann. Wie große Bedeutung dieselbe in dem inzwischen verflossenen Vierteljahrhundert gewonnen hat, wie heute sogar die flüssige Luft nicht mehr das interessante Resultat eines Vorlesungsversuches, sondern schon seit Jahren ein wichtiges und viel verwendetes technisches Hilfsmittel geworden ist, das ist zu allgemein bekannt, als daß es in dieser kurzen Darstellung in seinen Einzelheiten geschildet werden sollte.

Industrie der verdichteten Gase.

Das Wasser ist sicher der älteste Bundesgenosse des Menschen bei seiner gewerblichen Arbeit. Wenn wir heute erkennen müssen, daß wir Jahrtausende gebraucht haben, ehe wir gelernt haben, die gewaltigen Kräfte uns voll zunutze zu machen, mit denen das Wasser auf seinem Kreislauf beladen wird, so verdanken wir die Möglichkeit des erzielten Fortschrittes auf diesem Gebiete lediglich einer zielbewußten Anwendung der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung.

Chemie des Wassers.

Aber auch die an sich so einfache Chemie des Wassers ist dem Menschen außerordentlich lange verhüllt geblieben. Ich meine nicht bloß die Zusammensetzung des Wassers aus den in ihm verbundenen Elementen Wasserstoff und Sauerstoff. Die Ergründung dieser Zusammensetzung fällt zusammen mit der Entstehung der modernen chemischen Wissenschaft überhaupt. Technisch war von nicht minder großer Bedeutung die von der Wissenschaft geschaffene und allmählich zum Gemeingut gewordene Kenntnis der Verunreinigungen, die das Wasser in seinem Kreislauf aufnimmt und in seinen verschiedenen Erscheinungsformen mit sich führt.

Daß verschiedene Arten des Wassers in ihrem Wesen sehr verschieden sein können, das hat schon das Mittelalter erkannt und von dieser Tatsache sogar manchen Gebrauch gemacht. Eine kritische Auswahl des für technische Zwecke erforderlichen Wassers aber ist doch erst auf Grund quantitativer analytischer Methoden möglich geworden. Wie wir heute wissen, daß selbst das früher für ganz rein gehaltene, in Form von Regen und Schnee aus der Atmosphäre herabfallende Wasser in einem gewissen Gehalt an Ammoniumnitrit eines der wichtigsten Nährmittel der Pflanzenwelt auf den festen Erdboden herabträgt, geradeso kennen wir auch die nützlichen und schädlichen Wirkungen, welche diejenigen Substanzen hervorbringen, die das Wasser bei seiner Wanderung durch die feste Erdrinde aufnimmt. Wir wissen, daß der Kesselstein, jenes unbequeme, Wärmeverluste verursachende und unter Umständen sogar höchst gefährliche Inkrustationsprodukt unserer Dampfkessel, den Kalk- und Magnesiumsalzen des Kesselspeisewassers seine Entstehung verdankt, wir wissen aber auch, durch welche Maßnahmen wir seine Bildung vermeiden können. Wir kennen auch die wohltätige Wirkung, die der Kalk- und Magnesiagehalt des Wassers in vielen seiner Verwendungen ausübt, kurz, wir können unser für technische Zwecke bestimmtes Wasser zweckmäßig aus-

wählen und ungeeignetes Wasser nach Maßgabe der beabsichtigten Verwendung verbessern.

Alles dieses ist uns erst auf Grund der Erkenntnis möglich geworden, welche die Wissenschaft in geduldiger Forschungsarbeit uns allmählich geliefert hat. Da nun das Wasser ein ganz allgemeines, bei aller gewerblichen Arbeit, sie mag sein wie sie wolle, unentbehrliches Hilfsmittel ist, so müssen wir alle auf Erforschung des Wassers gerichtete wissenschaftliche Arbeit zu den großen Segnungen rechnen, die der Technik im allgemeinen und ganz besonders der gesamten chemischen Industrie durch die Auswertung wissenschaftlicher Forschungsarbeit zuteil geworden sind.

Chemische Wissenschaft und Technik stehen in einem symbiotischen Verhältnis zu einander.

Die jüngste aller Wissenschaften, die Biologie, hat in der Tier- und Pflanzenwelt die weite Verbreitung des Phänomens der Symbiose entdeckt, der Lebensgemeinschaft von Geschöpfen verschiedenartiger Organisation, von denen jedes durch seine besonderen Eigenschaften dem anderen nützliche Dienste leistet. Eine solche Symbiose besteht auch zwischen der forschenden, nach idealen Werten ringenden Wissenschaft und der für den Markt arbeitenden, nach realen Werten suchenden Technik. Unternimmt man es, nach den zwischen beiden bestehenden Zusammenhängen zu suchen, so erkennt man sehr bald, daß dieselben überall zu Tage treten und daß beide, scheinbar so verschiedenartige Formen menschlicher Arbeit untrennbar miteinander verbunden sind. Die exakten Wissenschaften ergründen die Naturgesetze und enthüllen die zwischen ihnen bestehenden Beziehungen, die Technik benutzt die gewonnene Erkenntnis zum Wohle der Menschheit. Sie schafft dabei Verhältnisse, unter denen sich das Walten der benutzten Gesetzmäßigkeiten oft schärfer und klarer verfolgen und beobachten läßt, als in der freien Natur. Damit gibt sie dem Forscher Gelegenheit zur Ausdehnung und Vertiefung der gesammelten Erkenntnis. So fördert sie in ihrem Suchen nach realen Werten auch die idealen Bestrebungen der reinen Wissenschaft, denen sie selbst ihre ersten Anregungen verdankte.

Das Vorstehende gilt nicht nur für die bis jetzt betrachteten, allen chemischen Gewerben gemeinsamen Gesichtspunkte, sondern ebensosehr auch für die einzelnen Zweige der chemischen Technik. Jeder derselben hat es verstanden, bestimmte Ergebnisse der reinen Wissenschaft sich zunutze zu machen und keiner hat es unterlassen, seinerseits der Wissenschaft mannigfache Anregung zu geben. Es lohnt sich wohl, die zwischen Wissenschaft und Technik bestehenden Beziehungen auch für einzelne Zweige der chemischen Industrie etwas genauer zu verfolgen, wie es im Nachfolgenden geschehen soll.

Die Industrie der starken Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, ihr Ausbau und ihre Umgestaltung unter dem Einfluß der wissenschaftlichen Forschung. Wie die chemische Wissenschaft, so begann auch die chemische Technik ihren Siegeslauf mit der Bearbeitung anorganischer Verbindungen, welche in ihrer Beständigkeit leichter zu handhaben sind, als die viel zersetzlicheren organischen Substanzen. In der anorganischen

Welt mußte zunächst das Handwerkszeug gesucht werden, mit dem die Erschließung auch der organischen Natur gelingen konnte. Dieses Handwerkszeug sind die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, die kaustischen Alkalien und eine Reihe von vielfach verwendbaren Salzen. Je reger das Studium und die Anwendungen der Chemie wurden, desto mehr wuchs auch der Bedarf für dieses Handwerkszeug; so kam es, daß die Herstellung der genannten Körper der erste Zweig der chemischen Technik war, der den Charakter einer Großindustrie annehmen konnte.

Die Produkte der anorganischen Großindustrie als Handwerkszeug des Chemikers.

Schwefelsäure und Salpetersäure waren schon zu Beginn der neueren Zeit in ausgedehntem Maße benutzt worden. Die erstere wurde im Zusammenhang mit der Tätigkeit der Alaunwerke durch die Destillation des „Vitriols", der eingedampften Laugen aus verwitterten Schiefern gewonnen und daher zumeist auch als „Vitriolöl" bezeichnet. Die Herstellung dieses Produktes blühte an vielen Orten, wo die erforderlichen Schiefer vorkamen: bekannt sind in dieser Hinsicht die Gegend von Nordhausen sowie gewisse Gebiete in Böhmen. Das in tönernen Flaschen den Gegenstand eines recht bedeutenden Handels bildende Vitriolöl diente für die verschiedensten Zwecke und namentlich auch zur Herstellung von Salpetersäure, welche unter dem Namen „Scheidewasser" in der Industrie der Edelmetalle ausgedehnte Verwendung fand. Man erhielt sie durch Destillation eines Gemisches von Vitriolöl und Salpeter, welcher letztere von den „Salitern" oder Salpeterkochern auf Grund besonderer Privilegien durch Auskochen der in der Nähe von Ställen und Düngerhaufen sich bildenden salpeterhaltigen Erde, später auch in den zu diesem Zweck angelegten „Plantagen" dargestellt wurde.

Ältere Methoden der Darstellung von Schwefel- und Salpetersäure.

Schon die Alchemisten hatten gefunden, daß man durch Verbrennen eines Gemisches von Schwefel und Salpeter eine Substanz gewinnen konnte, welche mit dem Vitriolöl identisch war. Diese Beobachtung wurde zur Grundlage des modernen Verfahrens der Fabrikation der sogenannten englischen Schwefelsäure, dessen Anfänge wohl auf Clément und Désormes zurückzuführen sind, zwei wissenschaftlich gebildete Inhaber eines Alaunwerkes in Vergerie in Frankreich. Dieses Verfahren, welches darauf beruht, das durch Verbrennung von Schwefel entstehende Schwefeldioxyd in mächtigen aus Blei gefertigten Kammern bei Gegenwart von Wasser, atmosphärischer Luft und Oxyden des Stickstoffs zu Schwefelsäure zu oxydieren, konnte sich zu seiner vollen Größe erst entwickeln, nachdem im Jahre 1827 der französische Physiker Gay-Lussac in dem nach ihm benannten Turm ein Mittel angegeben hatte, um die bei dem Verfahren früher preisgegebenen Reduktionsprodukte der Salpetersäure wiederzugewinnen und aufs neue zur Oxydation von schwefliger Säure zu verwerten. In dieser Erfindung haben wir eines der frappantesten älteren Beispiele der Befruchtung der chemischen Technik durch die Ergebnisse streng wissenschaftlicher Forschungsarbeit zu erblicken.

Etwa gleichzeitig mit der Einführung des Gay-Lussac-Turmes vollzog sich in der Schwefelsäure- und Salpetersäureindustrie der Ersatz des früher ausschließlich benutzten Kalisalpeters durch den im Jahre 1821 von Mariano de

Rivero in der Wüste Atacama an der Westküste Südamerikas entdeckten Natron- oder Chilisalpeter, welcher seit dem Jahre 1830 in fortwährend wachsenden Mengen auf den europäischen Markt gelangte. Die erfolgreichen Bestrebungen, dieses Salz auch zur Herstellung des für die Pulverfabrikation unentbehrlichen Kalisalpeters zu benutzen, indem man dasselbe mit dem in Staßfurt entdeckten Chlorkalium umsetzte, führten zur Begründung einer neuen Industrie, der Fabrikation des „Konversionssalpeters", deren Entwicklung nicht wenig dazu beigetragen hat, die wissenschaftliche Erforschung der in gemischten Salzlösungen stattfindenden Vorgänge vorzubereiten, ein Studium, welches in unserer Zeit unter der Führung von van't Hoff auf breitester Grundlage durchgeführt worden ist und ungeahnte Bedeutung erlangt hat.

Bleikammerprozeß.

Die Entwicklung der Fabrikation der Schwefelsäure zu dem großartigen Betriebe des Bleikammerprozesses, wie er heute besteht, war in erster Linie bedingt durch den großen Schwefelsäurebedarf der aufblühenden Sodaindustrie, von der sogleich die Rede sein wird. In der Mitte des 19. Jahrhunderts gesellte sich in der durch Liebigs Forschungen ins Leben gerufenen Superphosphatindustrie eine weitere gewaltige Absatzquelle für Schwefelsäure der ersten hinzu. Daneben lernte man die vielseitigen Eigenschaften der Schwefelsäure immer besser kennen, so daß sie nach und nach eines der unentbehrlichsten Hilfsmittel der gesamten Technik wurde. Während der ganzen Zeit ihrer Entwicklung bis in die jüngsten Tage hinein hat die Schwefelsäureindustrie nicht aufgehört, das Interesse der Vertreter der reinen Wissenschaft zu erregen. Seit Berzelius, oder vielleicht schon Clément und Désormes, eine Erklärung des Bleikammerprozesses zu geben versuchten, haben immer wieder andere Forscher mit den komplizierten Vorgängen, die während der Bildung der Schwefelsäure sich abspielen, sich beschäftigt. Wenn so der Bleikammerprozeß das bestdurchgearbeitete aller technischen Verfahren geworden ist, so hat er gleichzeitig der reinen Wissenschaft eine Fülle von wertvollen Anregungen gegeben. Er ist auch die direkte Ursache für bedeutsame Forschungen geworden, welche ohne seine Mitwirkung vermutlich noch sehr lange auf sich hätten warten lassen. Ein Abfallprodukt der Schwefelsäurefabrikation, der Bleikammerschlamm, lieferte uns zwei neue Elemente: In ihm entdeckte 1817 Berzelius das Selen und 1861 Crookes das Thallium. Für beide Elemente bilden noch heute die Nebenprodukte der Schwefelsäurefabrikation das zugänglichste Rohmaterial. Das Studium der Bildung der Schwefelsäure hat endlich nicht wenig dazu beigetragen, auf dem schwierigen Gebiete der katalytischen Erscheinungen die Klarheit herbeizuführen, deren wir uns heute erfreuen.

Bedeutung der Katalyse für die Schwefelsäurefabrikation.

Man kam nach und nach dazu, die Tätigkeit der Oxyde des Stickstoffs im Bleikammerprozeß, welche die älteren Chemiker mit vieler Mühe und unvollständigem Erfolg in die für die Erklärung dieses Prozesses aufgestellten Gleichungen einzuflechten sich bestrebt hatten, als eine im Sinne katalytischer Vorgänge parallel der Schwefelsäurebildung verlaufende und mit ihr verknüpfte Erscheinung zu erkennen. Damit aber war die Möglichkeit gegeben, dieselben Wirkungen auch bei Verwendung anderer katalytisch wirkender Sauerstoff-

überträger, als gerade der Salpetersäure zu erreichen. Diese Erkenntnis führte zur Ausbildung des modernen oder Kontaktverfahrens der Schwefelsäurefabrikation, zuerst durch Clemens Winkler in der unvollkommen, noch mit dem Bleikammerprozeß verbundenen Form der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäuren, endlich am Schlusse des 19. Jahrhunderts in seiner vollkommenen, durch den genialen Rudolf Knietsch ihm gegebenen heutigen Gestalt des „Verfahrens der Badischen Anilin- und Sodafabrik", bei welchem fein verteiltes metallisches Platin als Katalysator tätig ist und, scheinbar unverändert, beliebige Mengen von Röstgasen auf hochkonzentrierte Schwefelsäuren zu verarbeiten gestattet.

Modernes Kontaktverfahren.

Die für die Ausbildung dieser technischen Errungenschaften erforderlichen Voruntersuchungen gehören zu den schönsten, tiefstdurchdachten Forschungen, deren die wissenschaftliche Chemie sich rühmen darf. Sie waren nur durchführbar mit Mitteln, wie sie keinem Privatmanne zur Verfügung stehen und deren Aufwendung nur gerechtfertigt erscheint, wenn, wie es in dem Betriebe einer großen Fabrik der Fall ist, die auf die Vorbereitung einer Erfindung aufgewandten Kapitalien im Falle des Erfolges in Form eines erhöhten Fabrikationsgewinnes wieder eingebracht werden können.

Unterschiede des Bleikammer- und des Kontaktverfahrens.

Wenn bei beiden Methoden der Schwefelsäurebereitung, dem alten Bleikammerprozeß sowohl, wie dem modernen Kontaktverfahren, die Mitwirkung katalytisch wirkender Substanzen erforderlich ist, so unterscheiden beide sich doch dadurch, daß das alte Verfahren bei Gegenwart, das neue bei Ausschluß von Wasser verläuft. Das erstere eignet sich daher zur bequemen Darstellung schwächerer, das neue zur Massenerzeugung hochkonzentrierter Säure. In dieser verschiedenen Verwendbarkeit liegt die Möglichkeit für beide Verfahren, nebeneinander weiter zu bestehen, begründet. Die Zukunft wird sogar wahrscheinlich eine Vereinigung beider Verfahren bringen, indem die hochkonzentrierten Säuren des Kontaktprozesses zur „Aufkonzentration" der schwächeren Produkte des Bleikammerverfahrens benutzt und damit Kosten und Arbeit für die jetzt noch vielfach durchgeführte Eindampfung der Kammersäure erspart werden.

Salpetersäurefabrikation.

Auch auf dem mit der Schwefelsäureindustrie anfangs so innig verwachsenen Gebiete der Salpetersäurefabrikation haben sich im Laufe der Zeit großartige Umwälzungen vollzogen, in denen die Errungenschaften der rein wissenschaftlichen Forschung Schritt für Schritt ihre ebenso unerwartete wie folgenschwere praktische Verwendung gefunden haben. Sie zeigen eine gewisse Analogie mit der Umgestaltung der Schwefelsäuregewinnung und gipfeln darin, daß, ebenso wie heute diese ohne die Zuhilfenahme der Salpetersäure durchführbar ist, jetzt auch Salpetersäure ohne Verwendung von Schwefelsäure sich darstellen läßt.

Die Salpetersäure wurde früher ausschließlich und wird heute noch ihrer Hauptmenge nach durch Destillation eines Gemisches aus Salpeter und Schwefelsäure hergestellt.

Der bereits erwähnte Ersatz des früher bei diesem Verfahren allein benutzten Kalisalpeters durch den in seinen Eigenschaften und seiner Verwendungsweise ähnlichen Natron- oder Chilisalpeter war eine Neuerung gewesen, die weniger auf wissenschaftlicher als auf wirtschaftlicher Basis beruhte. So waren es auch wirtschaftliche Erwägungen, welche sich später geltend machten, als man begann, die Frage zu prüfen, ob auf die Dauer die Salpetersäureindustrie auf Grund der Verwendung von Chilisalpeter weitergeführt werden könnte. Abgesehen von dem Umstande, daß damit die Kulturländer Europas einer weit entlegenen südamerikanischen Republik tributpflichtig bleiben, gewann auch in dem Maße, in welchem der chilenische Salpeterimport seine heutigen riesigen Dimensionen (schon fast $2^1/_2$ Millionen Tonnen jährlich) annahm, die Frage nach einer etwaigen Erschöpfung der Salpeterfelder immer größere Bedeutung. Wenn auch die Gewinnung einer wirklich zuverlässigen Antwort auf diese Frage bisher von interessierter Seite verhindert worden ist, so steht es doch zweifellos fest, daß wir mit einer schließlichen Erschöpfung zu rechnen haben, welche bei Zugrundelegung der verschiedenen darüber gemachten Angaben in etwa 30 bis 60 Jahren eintreten dürfte. Auf die Erschließung neuer großer Salpeterfelder ist wenig zu hoffen, seit die über die Bildung der chilenischen Ablagerungen angestellten Untersuchungen gezeigt haben, daß dieses merkwürdige Vorkommen seine Entstehung dem Zusammentreffen von Bedingungen verdankt, wie sie nur sehr selten gleichzeitig und am gleichen Orte eintreten können. Wenn wir also in einer absehbaren Zukunft nicht ganz auf den Gebrauch von Salpetersäure verzichten wollen, was vom heutigen Standpunkte der Technik aus unmöglich erscheint, so stehen uns für ihre Gewinnung nur synthetische Methoden zur Verfügung, bei welchen der unerschöpfliche Stickstoffvorrat der Atmosphäre das Rohmaterial für die uns unentbehrliche Säure liefern müßte.

Älteres Verfahren.

Das Problem der synthetischen Gewinnung von Salpetersäure.

Die Ausarbeitung solcher Methoden hat mit dem Beginne des 20. Jahrhunderts eingesetzt und außerordentlich rasche Fortschritte gemacht. Das sonst so regsame 19. Jahrhundert war an diesem Problem achtlos vorübergegangen, was um so bemerkenswerter ist, als die jetzt gefundenen Lösungen ausnahmslos auf alte Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung zurückgreifen. In erster Linie stehen hier die merkwürdigen, schon im 18. Jahrhundert (1786) unternommenen Untersuchungen von Cavendish über die Verbrennbarkeit des Luftstickstoffes unter dem Einfluß elektrischer Entladungen. Diese Versuche, welche ja auch die erste Andeutung für die ebenfalls neuerdings erst gelungene Entdeckung des Argons enthalten, waren durchaus nicht vergessen. Sie wurden stets herangezogen, wenn es sich um die Erklärung der Bildung von Stickstoffverbindungen in der Luft handelte, welche mit den atmosphärischen Niederschlägen dem Erdboden zugeführt werden und, wie erwiesen, die erste und wichtigste Quelle für den Stickstoffbedarf der Pflanzen sind. Aber man wußte auch, daß die Vereinigung der beiden atmosphärischen Gase nur langsam und unvollkommen und unter Aufwand so großer Mengen elektrischer Energie durchzuführen ist, daß man die Heranziehung dieses Vorganges als Grundlage eines industriellen Verfahrens für aussichtslos hielt.

Versuche von Cavendish als Grundlage des Salpetersäureproblems.

Inzwischen aber machten einerseits die Methoden zur Umwandlung mechanischer Arbeit in elektrische Energie die bekannten gewaltigen Fortschritte, andererseits hatte man begonnen, sich mit dem Problem der „weißen Kohle", d. h. der Ausnutzung der reichlich vorhandenen Wasserkräfte als Energiequelle zu beschäftigen. So mußte man schließlich zu der Überzeugung gelangen, daß in gewissen an Wasserkräften reichen, für die Industrie aber noch wenig erschlossenen Gegenden, in erster Linie in Norwegen, durch den Ausbau der Wasserkräfte Elektrizität billig genug gewonnen werden könnte, um sie in den Dienst der synthetischen Gewinnung von Salpetersäure nach der Methode von Cavendish zu stellen. Allerdings mußte diese letztere einer totalen apparativen Umgestaltung unterzogen werden, um sie in großem Maßstabe durchführbar zu machen.

Technische Verwirklichung der Stickstoffverbrennung.

Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden in Amerika unternommen, schlugen aber fehl, weil einerseits die benutzte Energiequelle des Niagarafalles noch nicht billig genug war, andererseits auch der für den Zweck ersonnene Apparat für den Großbetrieb sich noch nicht eignete. Zu vollem Erfolge gelangten aber kurze Zeit später die norwegischen Erfinder Birkeland und Eyde mit ihrem auf magnetischem Wege zu einer Scheibe zerblasenen Wechselstromflammenbogen. Fast gleichzeitig wurde auch das auf ganz anderen Prinzipien beruhende, von Schönherr erfundene Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik im großen Maßstabe betriebsfähig, bei welchem die erforderliche große Oberfläche des Flammenbogens auf mechanischem Wege durch Streckung desselben durch die in den Ofen eingeblasene Luft geschieht. Beide Verfahren stehen heute schon in dauerndem, gewinnbringendem Betriebe und dürften vom technischen Standpunkte aus gleichen Wert besitzen. In beiden ist eine außerordentliche Fülle hochbedeutender streng wissenschaftlicher Arbeit in den Dienst der Technik gestellt worden.

Verschiedene Arbeitsmethoden.

Die Verbrennung des Luftstickstoffes zu Stickoxyd wird heute als ein rein thermischer Vorgang aufgefaßt, bei dessen eben beschriebener Durchführung der Elektrizität lediglich die Aufgabe zufällt, die hohen Temperaturen zu erzeugen, welche für ein energisches Eintreten der Reaktion erforderlich sind. Seit wir dies wissen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch ohne Zuhilfenahme der Elektrizität auf andere Weise geeignete Arbeitsbedingungen für die Durchführung der Stickstoffverbrennung zu schaffen; doch haben dieselben bis jetzt ein praktisches Resultat nicht gehabt. Dagegen scheint eine indirekte Methode rasch an Boden zu gewinnen, welche darin besteht, den Luftstickstoff zunächst auf irgend eine der später zu besprechenden Weisen in Ammoniak überzuführen und dieses dann unter Zuhilfenahme von Platin als Kontaktsubstanz zu Stickoxyd und Wasserdampf zu verbrennen. Auch diese neue technische Errungenschaft beruht auf sehr alten wissenschaftlichen Beobachtungen; ihr Hauptvorteil besteht darin, daß bei Benutzung dieses Umweges Gase mit einem viel höheren Prozentgehalt an Stickoxyd gewonnen werden können, deren nachfolgende Aufarbeitung einfacher und namentlich in apparativer Hinsicht viel bequemer ist, als die Verwertung der durch direkte Verbrennung des Luftstick-

Indirekte Methoden der Salpetersäuregewinnung.

stoffs erzielten Gase, welche höchstens 2% Stickoxyd enthalten und zu deren Bewältigung daher Apparate von unbequem großen Dimensionen gebaut werden müssen.

Es gibt wenige technische Maßnahmen, bei denen so sehr aller Erfolg auf die Ergebnisse streng wissenschaftlicher Forschung gegründet, bei denen so wenig dem glücklichen Zufall überlassen worden ist, wie dieses neue Gebiet der synthetischen Salpetersäureindustrie. Dasselbe befindet sich zurzeit noch in seinen Anfängen, aber gerade weil es ausschließlich mit den Mitteln der methodischen Forschung arbeitet, darf für dasselbe eine stetige Entwicklung mit größerer Sicherheit vorausgesagt werden, als es mit manchen anderen neuen Errungenschaften der Fall ist.

Die Sodaindustrie und die mit ihr verbundenen Betriebe in ihrem Zusammenhang unter sich und mit der Entwicklung der Wissenschaft. Die bereits erwähnte, zunächst ungenügend gewürdigte Erfindung Leblancs ist, nachdem sie einmal Fuß gefaßt hatte, zum Ausgangspunkt einer großartigen Entwicklung geworden, in welcher technisches Geschick sowohl wie wissenschaftlicher Scharfsinn ein reiches Feld der Betätigung fanden. Der Leblancprozeß entwickelte sich zunächst zu einer Bedeutung, die ihm gestattete, die gesamte chemische Industrie aller Kulturländer und den Chemikalienhandel der ganzen Welt zu beherrschen. Dann kam für ihn, wie für alle menschlichen Errungenschaften, eine Periode des Niederganges und des allmählichen Absterbens, in der aber die aus ihm hervorgegangenen großen Konsequenzen lebenskräftig blieben und weiter wirkten.

Das Aufblühen der Leblanc-Soda-Industrie.

Gleich bedeutsam für die Entwicklung unserer gesamten Technik und diejenige unserer theoretischen Anschauungen ist der Leblanc-Sodaprozeß in der großartigen Entfaltung geworden, welche ihm in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts zunächst in England gegeben worden ist. Das schon erwähnte scheinbar paradoxe Problem der Austreibung einer starken Säure durch eine schwache hatte Leblanc glücklich in der Weise gelöst, daß er aus dem Kochsalz die Salzsäure zunächst durch eine noch stärkere Säure, die Schwefelsäure, verdrängte, das gebildete Sulfat dann aber zu Sulfid reduzierte, eine Verbindung, die er nach der Anschauungsweise der älteren Chemiker als ein Salz der „Schwefelwasserstoffsäure" betrachtete, welche ihrerseits durch Kohlensäure ersetzt werden konnte. Allerdings hatten schon vor dem Aufblühen der englischen Sodaindustrie die englischen Chemiker Dyar und Hemming gezeigt, daß auf ganz andere Weise die Salzsäure des Kochsalzes auch direkt durch Kohlensäure sich ersetzen läßt, aber die Zeit war noch nicht reif für die Ausnutzung dieser Beobachtung, welche später in der Hand des genialen Technikers Ernest Solvay eine so großartige Bedeutung erlangen sollte. Zunächst hielt die Industrie fest an der endlich im Zeitraum eines Vierteljahrhunderts zur industriellen Tatsache gewordenen Einführung des Leblancprozesses, dessen erster Teil in der Umwandlung des Kochsalzes in Natriumsulfat besteht.

Sulfat und Salzsäure.

Bei dieser Umwandlung wird das Chlor des Kochsalzes in seiner Gesamtmenge als Salzsäure abgespalten. Es handelt sich darum, dieses äußerst aggressive Gas in irgend einer Weise zweckmäßig unterzubringen. Durch seine Lösung in Wasser wird die wäßrige Salzsäure erhalten, ein Produkt, welches heute einen hochgeschätzten und manchmal kaum in genügender Menge vorhandenen Handelsartikel bildet, mit dessen Verwendbarkeit aber zur Zeit der Begründung der Sodaindustrie die Welt erst noch vertraut gemacht werden mußte. Im Gegensatz zu der seit langer Zeit benutzten Schwefelsäure und Salpetersäure hatten frühere Jahrhunderte der Salzsäure keine Beachtung geschenkt. Man hätte sie vielleicht als wertlosen Abfall beseitigt, wenn dies mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften möglich gewesen wäre.

Nutzbarmachung der Nebenprodukte chemischer Prozesse.

Es mag an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Industrie der Säuren und Alkalien, ganz unabhängig von ihren sonstigen Erfolgen, das Verdienst für sich in Anspruch nehmen kann, mit zwingender Gewalt der Menschheit die wichtige Lehre von der Nutzbarmachung aller Nebenprodukte aufgedrängt zu haben. Vor der Entwicklung unserer heutigen chemischen Industrie schienen Abfälle bei jeder menschlichen Tätigkeit eine unvermeidliche Notwendigkeit; es war die Ausgestaltung der chemischen Industrie, welche uns zu der Erkenntnis führte, daß wir auch darin die Natur uns zum Vorbilde nehmen müssen, daß jeder Abfall einer Arbeit auch seinerseits eine sinngemäße Verwendung finden muß. Den ersten Unterricht auf diesem Gebiete empfingen wir durch die Industrie der Säuren und Alkalien, deren Abfälle solcher Art sind, daß sie eine Beseitigung, ein Fortwerfen auf den Düngerhaufen, ein Abstürzen auf die Halde, schlechterdings nicht gestatten, sondern durch ihren aggressiven Charakter eine geeignete Unterbringung gebieterisch verlangen. Die Lehre von der Wechselzersetzung, welche die Theoretiker von der alten Schule so lebhaft beschäftigte, zeigt sich in der Frage nach der Nutzbarmachung der Nebenprodukte von ihrer für die Volkswohlfahrt unberechenbar wichtigen wirtschaftlichen Seite.

Chlorbereitung.

Ein solches Abfallprodukt war zunächst die Salzsäure. 1774 hatte Scheele aus ihr das Chlor dargestellt und in den achtziger Jahren des 18. Jahrhunderts hatte Berthollet, der sich damals mit diesem neuen Körper lebhaft beschäftigte, seine bleichende Wirkung erkannt. In der Bleicherei baumwollener und leinener Gewebe sowie namentlich in derjenigen des Papiers fand somit die nun in so reichlicher Menge zur Verfügung stehende Salzsäure in der Form des aus ihr leicht herstellbaren Chlors ihre erste Verwendung, und diese entwickelte sich zu großartigen Dimensionen, nachdem Tennant durch die Entdeckung des Chlorkalks ein Mittel gefunden hatte, das Chlor in konzentrierter und leicht wieder frei zu machender Form festzulegen. Trotz dieser Erfolge, durch welche der Absatz der bei der Sodaindustrie sich ergebenden riesigen Mengen von Salzsäure sehr erleichtert wurde, ließ sich doch die Gesamtheit derselben nicht festhalten und verwerten. Damals entstanden, in der Absicht, die letzten Reste der Salzsäure in die höheren, den Menschen unzugänglichen Schichten der Atmosphäre abzuführen, die berühmten hohen Schornsteine der Sodafabriken,

die aber auf die Dauer die erhofften Dienste nicht zu leisten vermochten. Die hieraus sich ergebenden Unzuträglichkeiten veranlaßten im Jahre 1863 das englische Parlament zum Erlaß der sogenannten „Alkaliakte", welche der erste und grundlegende Schritt der jetzt in allen Kulturländern vorhandenen und bis in die kleinsten Einzelheiten durchgeführten gewerbepolizeilichen Gesetzgebung war, ihrerseits aber, indem sie den oben erwähnten natürlichen Zwang zur Nutzbarmachung der Nebenprodukte verstärkte, höchst wohltätig auf die technische Entwicklung der chemischen Industrie zurückgewirkt hat.

Die hohen Schornsteine und die Alkaliakte.

Mit der auf solche Weise zur Notwendigkeit gewordenen Gewinnung der gesamten bei der Sulfatdarstellung sich ergebenden Salzsäure wuchs die Verwertung derselben in der Form von Chlorkalk, und da für diesen der Bedarf eines gegebenen Gebietes weniger groß war als der Bedarf an Soda, da ferner die Produktion an Leblancsoda einerseits und der bei ihr sich als Nebenprodukt ergebenden Salzsäure andererseits in dem stöchiometrischen Verhältnis der Molekulargewichte beider Körper steht, so trat damit zum ersten Male der zwangläufige Charakter der auf chemischen Wechselzersetzungen beruhenden anorganischen chemischen Großindustrie zutage und hatte zur Folge, daß die Industrie für den Absatz ihrer Chlorverbindungen eines größeren Gebietes bedurfte, als für den Absatz der Soda. Dieser Zustand konnte natürlich nur so lange dauern, als die Erzeugung derartiger Produkte auf einige wenige Industrieländer beschränkt blieb. Er verursachte aber andererseits den expansiven Charakter der chemischen Industrie, welche nicht aus bloßem Unternehmungsgeist, sondern weil sie nicht anders konnte, ausländische Märkte sich erschließen mußte. Gleichzeitig aber regte sie, weil sie nur einen Teil ihrer Erzeugnisse dem Auslande darbieten konnte, die Entstehung einer gleichgearteten Industrie in ihren Absatzgebieten an. So erklärt sich die merkwürdige Tatsache, daß die chemische Industrie, zunächst Englands, später auch Deutschlands und Frankreichs, das Ausland als Absatzgebiet suchen, gleichzeitig aber auch zur Herstellung derjenigen Produkte, die sie ihm verkaufen wollte, anregen mußte.

Zwangläufigkeit und Expansionsbedürfnis der chemischen Großindustrie.

Wie in einer späteren Zeit dieser zwangläufige Charakter der chemischen Großindustrie durchbrochen, wie durch die Ausbildung parallel laufender Darstellungsmethoden der Industrie wieder eine gewisse Freiheit verliehen worden ist, das wird weiter unten noch, wenigstens andeutungsweise, gezeigt werden können.

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts handelt es sich in erster Linie um die Erzeugung der großen Mengen von Soda, für die ein direkter Markt vorhanden war, weil schon seit dem frühen Altertum die Menschheit mit der Benutzung dieses wichtigen Salzes vertraut war. Nicht nur in großen Industrien, wie in der Glasbereitung und Seifenfabrikation, sondern auch in den Haushaltungen aller Länder fand die Soda ausgedehnte Verwendung, die noch zunahm, nachdem ihre künstliche Herstellung sie leichter zugänglich gemacht hatte. Nur nach und nach konnte die immer wachsende Sodaindustrie dem bestehenden Bedarf genügen. So kam es, daß die Verwendung der natürlichen ägyptischen Soda in den Mittelmeerländern noch lange Zeit, in Nordafrika

sogar bis auf den heutigen Tag, bestehen blieb und daß auch die Gewinnung von Soda durch Einäscherung von Strand- und Seepflanzen noch längere Zeit, nachdem die Leblancsoda ein allgemeiner Handelsartikel geworden war, weiter existieren konnte. In der durch Verbrennen von Seetang gewonnenen normannischen Soda, dem sogenannten Varec, fand bekanntlich Courtois, ein Seifenfabrikant, der diese Art Soda in seinem Betrieb benutzte, 1811 das Jod, dessen Gewinnung aus dieser Quelle die Ursache geworden ist, daß die Herstellung des Varec bis auf den heutigen Tag noch nicht vollkommen verschwunden ist.

Bedeutung der Sodaindustrie.

Der wachsende Umfang des Verbrauches an Soda wurde namentlich auch dadurch bedingt, daß dieses Salz mehr und mehr das aus der Holzasche gewonnene Kaliumcarbonat, die Pottasche, ersetzen mußte, deren Produktion in den europäischen Kulturländern in demselben Maße abnahm, in dem die früher reichlich vorhandenen Wälder sich lichteten.

Der Umstand, daß der Bedarf für Soda in demselben Maße wuchs, in dem auch die Produktion zunahm, hat eine allzurasche Preisermiedrigung des Produktes verhütet und damit die Möglichkeit zuwege gebracht, daß die chemische Industrie sehr lange Zeit eine ungemein lukrative menschliche Tätigkeit blieb und die finanzielle Basis sich schaffen konnte, deren sie bedurfte, um später an ihre größeren, schwierigeren und kostspieligeren Probleme heranzutreten.

Verwendung von Sulfat in der Glasindustrie.

Für manche Verwendungen war indessen die Soda jener Tage fast zu kostspielig. Man konnte es damals als einen Fortschritt begrüßen, als es Frémy, einem jener französischen Forscher, welche ihre Wissenschaft mit Begeisterung und Erfolg in den Dienst der Technik stellten, gelang, in der Glasindustrie die Soda durch Natriumsulfat zu ersetzen und damit dem Glase das erforderliche Natrium um so viel billiger zu liefern, als den Kosten der Umwandlung des Sulfates in Soda entsprach. Nach unseren heutigen Anschauungen können wir diese Neuerung, welcher sich im Laufe der Zeit fast die gesamte Glasindustrie zugewandt hat, nicht als einen Fortschritt auffassen, denn durch sie wird der Schwefel des Sulfats nutzlos und unwiederbringlich in der Form von Schwefeldioxyd in die Luft gejagt. Es würde dem heutigen Prinzip der Nutzbarmachung aller Produkte einer Wechselzersetzung besser entsprechen, wenn der Schwefel des Natriumsulfates bei der Glasfabrikation in irgend einer Form festgehalten werden könnte, oder auch wenn die Glasindustrie heute wieder zur Soda zurückkehren wollte, in der auf Grund der heutigen Arbeitsweise das Natrium sich kaum mehr teurer einstellt, als im Sulfat. Diese Entwicklung bleibt einer wahrscheinlich nahen Zukunft vorbehalten.

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, ja sogar noch bis in das dritte Viertel desselben hinein verzichtete auch die Leblancsodaindustrie auf die Nutzbarmachung des Schwefels, der in dem von ihr verarbeiteten Sulfat enthalten war. Dieser Schwefel fand sich in dem unlöslichen Calciumsulfidrückstand, der bei der Auslaugung der Sodaschmelze erhalten und auf Halden abgestürzt wurde. Die Unterlassung der Auswertung dieses ihres zweiten großen Nebenproduktes ist als eine der Ursachen anzusehen, welche später den Sturz der

Leblancsodaindustrie beschleunigten. Hätte sie rechtzeitig die Wiedergewinnung des Schwefels aus diesen Rückständen unternommen, so wäre sie stärker in den sogleich zu beschreibenden Kampf mit der Ammoniaksodaindustrie eingetreten, der sich in aller Stille vorbereitete. Sodarückstände.

Daß die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen durchaus nicht zu den Unmöglichkeiten gehörte, wurde durch die Arbeiten von Schaffner, von Mond und schließlich von Chance bewiesen, welche uns Methoden zur Wiedergewinnung des Schwefels kennen lehrten. Namentlich das Verfahren von Chance ist so vollkommen, daß es ein integrierender Bestandteil der Leblancsodaindustrie, so weit dieselbe heute noch besteht, was aber nur in England noch der Fall ist, geworden ist. Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen.

Aber diese Errungenschaften kamen zu spät, um den Siegeslauf der Ammoniaksodaindustrie aufzuhalten, in welcher das alte von Dyar und Hemming angegebene Verfahren der Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumbicarbonat seine technisch zweckmäßigste Ausführungsform durch Solvay erhalten hatte. Mit dem Beginn der siebziger Jahre erschien die Solvaysoda auf dem Markt, um denselben langsam, aber sicher für sich zu erobern, so daß heute etwa 85% desselben ihr unbestrittenes Eigentum sind.

Eine gewisse Verzögerung in dem Absterben der Leblancsodaindustrie konnte dadurch erreicht werden, daß die Kaustizierung der Soda, ihre Überführung in Ätznatron, welche früher diejenigen, welche dieses Produkt gebrauchten (z. B. die Seifensieder), selbst vorgenommen hatten, nunmehr von den Leblancfabriken aufgegriffen und zweckmäßig zu einem Großbetriebe ausgestaltet wurde. Aber auch das konnte den schließlichen Sturz des Überlebten nicht verhindern. Kaustische Soda.

Auch der Ammoniaksodaprozeß gehört heute zu den auf das gründlichste wissenschaftlich durchforschten industriellen Maßnahmen. Aber auch diese von beispiellosem finanziellen Erfolg begleitete Errungenschaft hat ihre Mängel und muß im Sinne einer modernen Auffassung industrieller Arbeit als eine recht unvollkommene Lösung des Problems einer restlosen Ausnutzung des Kochsalzes für die Sodafabrikation betrachtet werden. Wie der Leblancsodaprozeß den Schwefel der benutzten Schwefelsäure schließlich in der Form eines wertlosen Abfallproduktes preisgab, so tut es die Ammoniaksodaindustrie mit dem im Kochsalz enthaltenen Chlor, welches zum allergrößten Teil in der Form von Chlorcalcium in den Ablaugen der Fabriken verloren geht, die aber wenigstens das vor den alten Halden der Leblancsodafabriken voraus haben, daß sie nicht, wie jene es taten, eine dauernde Belästigung der Nachbarschaft der Fabriken darstellen. Mit der Preisgabe des Chlors in der Ammoniaksodafabrikation ist die Salzsäure seltener geworden, sie ist heute nicht mehr, wie sie es früher war, ein Abfallprodukt, für das eine Verwertung gesucht werden muß, sondern sie muß dargestellt werden, um den bestehenden Bedarf an diesem Produkt zu decken. Ihre Herstellung geschieht heute noch zum größten Teil durch die Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure, wobei Natriumsulfat als Nebenprodukt gewonnen wird. Auf solche Weise hat sich der erste Teil des alten Ammoniaksoda-Prozeß.

Leblancsodaprozesses auf die Dauer erhalten können, und das in ihm erzeugte Sulfat findet seinen Absatz in der Glasindustrie, welche dadurch verhindert wird, zur Verwendung von Soda überzugehen. Der vorhin angedeutete zu erwartende Fortschritt auf diesem Gebiete wird sich erst einstellen können, sobald uns ein neues von der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure unabhängiges Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure zur Verfügung stehen wird.

Bis zu einem gewissen Grade ist dies bereits der Fall, aber das Verfahren, um welches es sich hier handelt, ist an einen ganz bestimmten Ort gebunden und besitzt daher keine allgemeine Verwendbarkeit.

Um dies zu verstehen, müssen wir für einen Augenblick zurückgehen auf die Grundlage aller Soda- und Pottascheprozesse, auf die Salzindustrie.

Kochsalzgewinnung.

Die Gewinnung von Kochsalz ist ein uraltes Gewerbe, zu dessen Aufnahme und Ausbildung der Mensch geradezu gezwungen ist, selbst wenn er auf sehr niedriger Kulturstufe sich befindet, denn das Leben des Menschen und aller warmblütigen Tiere ist an die Aufnahme einer, wenn auch nur geringen, Menge Salz gebunden. Genügt, wie es meistens der Fall ist, die in den Nahrungsmengen aufgenommene Salzmenge nicht, so muß das Fehlende (beim Menschen durchschnittlich 7 kg pro Kopf und Jahr) durch direkte Aufnahme von Salz ersetzt werden. Die ergiebigste, vollkommen unerschöpfliche und in allen Ländern, welche eine Seeküste haben, leicht zugängliche Salzquelle ist das Meereswasser. Da aber in diesem das Kochsalz mit den dem Menschen nicht zuträglichen Salzen des Magnesiums und Kaliums vergesellschaftet ist, so muß das schwerer lösliche Kochsalz durch Eindampfen von den übrigen Salzen getrennt werden, die leichter löslich sind und in der bitter schmeckenden Mutterlauge zurückbleiben. Es ist bekannt, daß die Gewinnung des Salzes in den warmen Ländern mit Hilfe der Sonnenwärme betrieben wird, in den kälteren Klimaten müssen Feuerungen zu Hilfe genommen werden, und hier erweist es sich als vorteilhaft, statt des Meereswassers die konzentrierteren und reineren Salzwässer der häufig vorkommenden Solquellen zu benutzen. Der Bergbau hat dann frühzeitig die gewaltigen Steinsalzlager zutage gefördert, aus denen der Salzgehalt dieser Quellen stammt; schon das Altertum kannte dieselben, betrieb ihre Ausbeutung und ersparte sich auf diese Weise an vielen Orten die Mühe des Salzsiedens.

Die Steinsalzlager sind in Europa verbreiteter als in irgend einem anderen Erdteil, und hier finden sie sich wiederum am reichlichsten im Deutschen Reiche, welches somit als das salzreichste Land der Erde gelten kann.

Daß das Steinsalz das Produkt der Eintrocknung alter Meere ist, ist eine derjenigen Tatsachen, welche die geologische Wissenschaft als eine ihrer ersten sicheren Feststellungen betrachten kann. Weniger leicht war die Auffindung der Gründe, welche maßgebend sind für die ungeheure Mächtigkeit der meisten Steinsalzlager. Da ferner fast alle diese Vorkommnisse nur das Kochsalz der Meere enthalten, aus denen sie entstanden sind, von den das Kochsalz begleitenden Kalium- und Magnesiumsalzen aber nur außerordenlich wenig, so ergibt sich mit Notwendigkeit der Schluß, daß fast alle Steinsalzlager die Erzeugnisse

einer nur partiellen Eindunstung von Meereswasser sein müssen. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts aber wurde festgestellt, daß das Steinsalzlager der norddeutschen Tiefebene, welches damals hauptsächlich in der Gegend von Staßfurt angeschnitten war, dessen Erstreckung aber seitdem bis an die holländische Grenze verfolgt worden ist, von der allgemeinen Regel insofern eine Ausnahme macht, als es in gewissen, zunächst als wertloser Abfall betrachteten Schichten, den sogenannten Abraumsalzen, auch die leichter löslichen Kalium- und Magnesiumsalze des Meereswassers enthält. Sie finden sich miteinander in wechselnden Mengen verbunden in Form verschiedenartiger Doppelsalze, deren Bildungsbedingungen durch die vor wenigen Jahren durchgeführten schönen Untersuchungen von van't Hoff über ozeanische Salzablagerungen festgestellt worden sind. Das wichtigste dieser Salze ist ein wasserhaltiges Kaliummagnesiumchlorid, der sogenannte Carnallit. Abraumsalze.

Es waren Liebigs grundlegende Forschungen auf dem Gebiete der Physiologie und Agrikulturchemie, durch welche die Tatsache erschlossen wurde, daß allen Landpflanzen die Kaliumsalze ebenso unentbehrlich sind, wie den Tieren das Kochsalz. Durch diese Erkenntnis wurde die Bedeutung der Staßfurter Abraumsalze als Pflanzennährmittel dargetan, auf die sich die ungeheure Wichtigkeit und Größe der deutschen Kaliindustrie aufbaut. Kaliindustrie.

Um nun aus dem Carnallit das Chlorkalium zu gewinnen, muß die Lösung dieses Doppelsalzes einer fraktionierten Kristallisation unterworfen werden, bei der das Chlormagnesium in den Endlaugen sich ansammelt. Diese in ihrer ganzen ungeheuren Menge zweckmäßig zu verwenden, ist heute noch ein ungelöstes Problem der Kaliindustrie, aber schon die partiellen Verwendungen, die sich im Laufe der Jahre gefunden haben, sind freudig zu begrüßen. Chlormagnesium als Abfall.

Eine dieser Verwendungen besteht in der Gewinnung des in dem Chlormagnesium enthaltenen Chlors in der Form von Salzsäure. Dieselbe gründet sich darauf, daß Chlormagnesium bei einer über 100° liegenden Temperatur durch Wasserdampf in Salzsäure und Magnesiumoxyd zerfällt. Durch die Ausgestaltung dieser wissenschaftlichen Tatsache zu einem technischen Verfahren ist die Kaliindustrie heute imstande, einen erheblichen Teil des Bedarfs an Salzsäure, namentlich in Norddeutschland, zu liefern. Selbstverständlich hört aber diese Salzsäurequelle überall da auf zu fließen, wo es an dem erforderlichen billigen Chlormagnesium mangelt. Gewinnung von Salzsäure aus Chlormagnesium.

In der Betrachtung der chemischen Industrie der ganzen Erde wird man daher für die Salzsäuregewinnung mit dieser Quelle nicht zu rechnen haben. Es ist daher um so erfreulicher, daß uns eine andere allgemein zugängliche Methode zur Gewinnung dieses unentbehrlichen Hilfsmittels aller chemischen Arbeit zur Verfügung steht, welche zum Teil schon erschlossen ist, in der Zukunft aber noch erheblich vergrößert werden dürfte.

Für alle die Zwecke, bei denen es sich um die Benutzung von Chlor handelt, welches früher aus Salzsäure dargestellt werden mußte, ist nämlich die Anwendung von Salzsäure entbehrlich geworden dadurch, daß ein anderes heiß umworbenes Problem der Technik, nämlich die elektrolytische Spaltung

der Alkalichloride nun schon seit längerer Zeit zur vollendeten Tatsache geworden ist.

Elektrolyse der Alkalichloride.

Hier tritt uns wieder der mehrfach erwähnte Sachverhalt entgegen, daß die Technik bei der Verfolgung ihrer Ziele auf das zurückgreifen konnte, was die Wissenschaft viele Jahrzehnte früher festgestellt hatte, daß die vorhandenen wissenschaftlichen Beobachtungen aber auch eines weitgehenden Ausbaues und umfassender Durcharbeitung bedurften, ehe sie ihre industrielle Verwertung finden konnten.

Vorbereitende Untersuchungen von Davy und von Bunsen.

Humphrey Davy, der im Jahre 1807 begann, sich mit den chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zu beschäftigen, kann als der Begründer der heute so groß gewordenen Elektrochemie gelten, und ihm gelang es auch, die in den Alkalien enthaltenen Metalle Kalium und Natrium zuerst abzuscheiden, indem er Ätzkali und Ätznatron den Wirkungen des Stromes unterwarf. Doch hat Davy seine Entdeckung nicht besonders weit verfolgt, so daß es dem großen Bunsen vorbehalten blieb, die elektrolytische Metallabscheidung systematisch und weitgehend durchzuarbeiten, wie auch er es war, der zuerst Metallchloride auf elektrischem Wege in Chlor und das ihnen zugrundeliegende Metall spaltete.

Davy sowohl wie Bunsen verfügten nur über die aus Batterien gewonnene elektrische Energie, über Ströme, die nach unseren heutigen Begriffen recht geringfügig waren, obschon ihre Erzeugung große Kosten verursachte. Sie verfolgten mit ihren Arbeiten rein wissenschaftliche Zwecke; an eine technische Ausnutzung der Ergebnisse ihrer Versuche konnte in der Zeit ihrer Anstellung nicht gedacht werden.

Aber alles dieses änderte sich, nachdem durch die Einführung der Dynamomaschine in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die elektrische Energie ein leichtzugängliches und verhältnismäßig billiges Hilfsmittel der Technik geworden war. Nun konnte man auch an eine nützliche Verwertung der von den Experimentatoren einer früheren Zeit gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrolyse denken, und man kann wohl sagen, daß schon sehr frühzeitig der Gedanke auftauchte, mit den umständlichen alten Methoden der Salzverarbeitung zu brechen, indem man lediglich durch den elektrischen Strom Kochsalz in seine Elementarbestandteile spaltete.

Elektrolyse der Metallchloride.

Aber von der Aufstellung dieses schönen Problemes bis zu seiner tatsächlichen Durchführung war noch ein sehr weiter Schritt und es mußten noch viele Erfahrungen gesammelt werden, ehe es sich verwirklichen ließ. Zwar lernte man die Alkalimetalle, deren Herstellung nach dem alten Reduktionsverfahren so schwierig und umständlich war, auf elektrolytischem Wege gewinnen, aber man konnte und kann noch heute sich dabei nicht der billigen und in unbegrenzten Mengen vorhandenen Alkalichloride als Rohmaterial bedienen. Vielmehr mußte man auf das Verfahren von Davy zurückgreifen, indem man die geschmolzenen Alkalihydroxyde durch den elektrischen Strom zersetzte. In dieser Weise werden heute die großen Mengen von Natriummetall dargestellt, die in stetig wachsendem Umfange in der Industrie Verwendung

finden. Das Kalium ist dagegen nach wie vor ein schwer zugängliches und sehr kostspieliges Metall geblieben.

Die Chloridspaltung hat sich mit befriedigenden Erfolgen nur bei den Erdalkalimetallen durchführen lassen, von denen aber bis jetzt nur das Magnesium eine weitgehende praktische Verwendung gefunden hat. Bei den eigentlichen Alkalichloriden dagegen hat das Verfahren sich nicht bewährt, weil ihr allzu hoher Schmelzpunkt ihrer Verwendung unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg legt.

Elektrolyse wäßriger Lösungen von Alkalichloriden.

Dagegen ist es möglich, die wäßrigen Lösungen der Chloralkalien elektrolytisch zu zersetzen. Dabei wird das Chlor als solches entbunden, das Alkalimetall aber reagiert sofort auf das gleichzeitig vorhandene Wasser und geht unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff in sein Hydroxyd über. Dieser Vorgang wurde im Beginn der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die Grundlage der modernen elektrolytischen Verarbeitung des Kochsalzes und Chlorkaliums.

Verschiedene Methoden derselben.

Die technischen Schwierigkeiten, die sich dem hier geschilderten Verfahren in den Weg stellen, sind nicht gering; sie sind nach drei verschiedenen Methoden schließlich überwunden worden, welche sich im Großbetrieb als ziemlich gleichwertig erwiesen haben und heute als Griesheimer oder Diaphragmenverfahren, Aussiger oder Glockenverfahren und Castner-Kellnersches oder Quecksilberverfahren unterschieden werden. Die zahlreichen großen Fabriken, die nach einer oder der anderen dieser Methoden arbeiten, produzieren — eine paradox scheinende Tatsache — bei der von ihnen ausgeübten Zerlegung eines aus zwei Elementen bestehenden Salzes stets drei Produkte, nämlich das Alkalihydroxyd, gasförmiges Chlor und gasförmigen Wasserstoff.

Für die Hydroxyde des Natriums sowohl wie des Kaliums besteht ein sehr großer und stets wachsender Bedarf; sie sind es, welche den Umfang dieser Betriebe bestimmen. Aber da der erzeugten Menge Alkalihydroxyd stets auch die äquivalente Menge Chlor und Wasserstoff entspricht, so entsteht die Aufgabe, die Gesamtheit dieser Produkte des Betriebes zweckmäßig unterzubringen. Wir haben hier ein Wiederaufleben der alten im Leblancprozeß einst so schwer empfundenen Zwangläufigkeit solcher chemischer Prozesse.

Den Wasserstoff kann man, wenn man ihn nicht sonst zu verwerten vermag, unter die Feuerung der Dampfkessel leiten, oder sogar frei entweichen lassen. Doch mehren sich von Tag zu Tag die Möglichkeiten für die Nutzbarmachung dieses durch sein geringes spezifisches Gewicht und seine enorme Verbrennungswärme gleich ausgezeichneten Gases. Die erstere Eigenschaft hat ihm seine Verwendung in der Luftschiffahrt gesichert, deren Aufblühen der elektrochemischen Industrie außerordentlich zu statten gekommen ist. Die große Verbrennungswärme des Wasserstoffs ermöglichte seine Anwendung für die Erzeugung der ungemein heißen Flamme des Knallgasgebläses, das heute die ausgedehnteste Anwendung zum Schmelzen und Schneiden von Metallen findet. Der Transport des Wasserstoffs ist durch die großen Fortschritte der

Technik in der Handhabung aller Gase sehr erleichtert worden; er geschieht in stählernen Flaschen, in denen das Gas bis auf 200 Atmosphären Druck zusammengepreßt ist.

Elektrolytisches Chlor.

Beim Chlor ist, wie seinerzeit bei der Salzsäure, irgend eine Form der Beseitigung ausgeschlossen, da dieses Gas durch seine unangenehmen Eigenschaften sich bemerkbar macht, selbst wenn es in kleinsten Mengen der Atmosphäre beigemengt wird. Man hat es zunächst, wie früher, zur Herstellung von Chlorkalk benutzt und auf diese Weise transportfähig und aufbewahrbar gemacht. Später hat man dann auch das gasförmige Chlor ganz ebenso wie den Wasserstoff in stählerne Flaschen gepreßt, die von dem trockenen Gase nicht angegriffen werden. Diese Neuerung hat sich rasch in die Industrie eingeführt, weil sie dem Konsumenten gestattet, das Chlor ganz einfach aus der Flasche zu entnehmen, anstatt, wie früher, es erst aus dem Chlorkalk wieder abscheiden zu müssen. Namentlich die Papierbleicherei verwendet heutzutage vielfach das gasförmige Chlor.

Überfluß an Chlor.

Aber in dem Maße, in dem die neu geschaffene Industrie wuchs, mußte sie sich nach weiteren Absatzgebieten des immer massenhafter in ihrem Betriebe erzeugten Chlors umsehen. Große Mengen desselben werden heute in der Fabrikation organischer Präparate benutzt, die namentlich in der Farbenindustrie Verwendung finden. Trotzdem bleibt die Tatsache bestehen, daß wir zurzeit an einem bedenklichen Überfluß an Chlor leiden und daß derselbe in Zukunft noch zunehmen wird. Die Verhältnisse haben sich allmählich geradezu umgekehrt: Während wir früher in der Herstellung des Chlors einen Weg zum Absatz des vorhandenen Überschusses an Salzsäure sahen, haben wir heute einen Überschuß an Chlor, während gleichzeitig durch die Ausbildung des Ammoniaksodaverfahrens die Salzsäure knapp geworden ist.

Herstellung von Salzsäure aus Chlor.

Die schließliche Entwicklung dieser Verhältnisse kann nicht anders verlaufen, als durch die Ausbildung von Methoden zur Überführung von Chlor in Salzsäure. Solche sind in ziemlicher Anzahl bekannt, und die Industrie steht nur noch vor der Frage, wie bald sie diesen Methoden und welcher von ihnen sie sich zuwenden wird. Einstweilen wird bei der jetzt in ausgedehntestem Maße stattfindenden Benutzung des Chlors zur Herstellung organischer Präparate Salzsäure regelmäßig als Nebenprodukt erhalten. So ist durch den Anschluß, den die anorganische Großindustrie an die organische Technik gesucht hat, das Problem der Überführung des elektrolytischen Chlors in Salzsäure zu einem gewissen Teil schon gelöst.

Das Vorstehende bildet eine, mit Rücksicht auf die Natur des vorliegenden Werkes freilich recht skizzenhafte Darstellung des heutigen Standes der anorganischen chemischen Großindustrie. Wie man sieht, ist dieselbe eine sinngemäße Anwendung des von der reinen Wissenschaft gesammelten Tatsachenmaterials, und sie hat in dem Maße, wie dieses Material wuchs, wiederholt von Grund auf umgestaltet werden müssen. Auch der heutige Zustand ist keineswegs als endgültig aufzufassen, sondern wir gehen weiteren Entwicklungen entgegen, die nicht aufhören werden, solange die exakten Wissenschaften

neue Tatsachen zutage fördern und die Industrie immer bereit bleibt, ihre technische Bedeutung zu studieren und sich zunutze zu machen.

Entstehung der Leuchtgasindustrie.

Die Gas- und Ammoniakindustrie und ihre Beziehungen zu der übrigen chemischen Technik. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts, ungefähr gleichzeitig mit der Begründung der heutigen chemischen Wissenschaft, aber zunächst ziemlich unabhängig von ihr vollzog sich die Schöpfung der Leuchtgasindustrie, welche für alle Zweige chemischer Betätigung die größte Wichtigkeit erlangen sollte. Die frühe Geschichte dieser Errungenschaft ist ziemlich allgemein bekannt; es handelt sich bei ihr zunächst nur um die Verwirklichung des Gedankens einer Zentralisation der Erzeugung eines unentbehrlichen Hilfsmittels, nämlich des künstlich hergestellten Lichtes, welches nach Eintritt der Dunkelheit uns das Sonnenlicht ersetzen muß. Namentlich für die Straßenbeleuchtung verdrängte das Gas sehr bald die früher benutzten Lampen, deren Wartung in demselben Maße schwieriger und kostspieliger wurde, in dem die Städte sich vergrößerten. Aber was ist seitdem aus der so geschaffenen und freudig aufgenommenen Gasindustrie alles herausgewachsen! Es ist schwer, die Umgestaltungen zu schildern, die sie selbst im Laufe eines Jahrhunderts erlebt hat, und all den Beziehungen nachzugehen, die von ihr zu anderen Formen der menschlichen Arbeit geknüpft wurden.

Begriff der trocknen Destillation.

Daß die Steinkohle genau so wie das Holz und alle anderen organischen Gebilde durch Erhitzen, also durch bloße Zufuhr von Wärmeenergie eine weitgehende chemische Umgestaltung erfährt und in feste, flüssige und gasförmige Produkte zerlegt wird, das war schon in früheren Jahrhunderten festgestellt worden, ja, es hatte sogar wiederholt den Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gebildet, die, wenn man die Zeit ihrer Entstehung berücksichtigt, merkwürdig modern anmuten. So war der Begriff der trockenen Destillation entstanden, eines für alle organischen Gebilde gleichmäßig anwendbaren Verfahrens der Zersetzung durch bloße Wärmezufuhr. Diesen Begriff hat die chemische Wissenschaft mit den alten Beständen übernommen, welche sie ihrer Lehre einzuverleiben die Möglichkeit sah.

Wesen des Leuchtgases.

Auch das war schon bekannt, als die wissenschaftliche Chemie dem Leuchtgas Beachtung zu schenken anfing, daß dasselbe kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Später ist es sehr genau untersucht und in seine Bestandteile zerlegt worden, von denen Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und die sogenannten Leuchtkohlenwasserstoffe die wichtigsten sind. Wir wissen heute, daß die drei erstgenannten Körper die Wärme der Leuchtgasflamme erzeugen, während die Leuchtkohlenwasserstoffe durch eine in der Flamme sich vollziehende sekundäre trockene Destillation den Kohlenstoff abscheiden, der fein verteilt in der Flamme schwebt und durch seine intensive Weißglut das ausgestrahlte Licht erzeugt.

Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts begnügte sich die Leuchtgasindustrie mit dem Erfolge der ihr von ihren Begründern gegebenen Ausführungsform. Den in ihren Retorten als Rückstand der Destillation zurückbleibenden Koke

konnte sie leicht als Brennmaterial unterbringen, die aus dem Gas beim Erkalten sich abscheidenden flüssigen Produkte, das Gaswasser und den Teer, betrachtete sie als Abfallstoffe und beseitigte sie, das erstere durch Weglaufenlassen, den letzteren durch Verbrennen unter den Retorten. Nach und nach kam aber auch für diese Industrie die Zeit, in der sie sich die Frage nach einer zweckmäßigeren Unterbringung ihrer Abfälle vorlegen mußte. Das Gaswasser wurde als eine reichliche und billige Quelle für die Herstellung von Ammoniak erkannt, für das der Bedarf sich außerordentlich steigerte, nachdem durch die mehrfach erwähnten Forschungen Liebigs die Bedeutung desselben als Stickstoffdünger für die Pflanzen dargetan worden war.

Gaswasser und Teer.

Weniger einfach war die Verwertung des Teers, dessen Studium nahezu ein Jahrhundert lang zahllose Chemiker beschäftigt hat, ohne selbst bis zum heutigen Tage zum völligen Abschluß zu kommen; denn der Gasteer ist das komplexeste, aus der größten Zahl einzelner chemischer Substanzen sich zusammensetzende Gemenge, dessen Erforschung und Verwertung die wissenschaftliche und technische Chemie je unternommen haben.

Industrie des Steinkohlenteers.

Ganz allmählich gelang die Abscheidung einer immer größeren Zahl von interessanten und gut verwertbaren Verbindungen aus dem Teer. Aber nicht darin liegt die Bedeutung des Teers, daß derselbe nach und nach aus einem wertlosen Abfall zu einem sehr wertvollen Rohmaterial der Industrie wurde, sondern in dem Umstande, daß die aus dem Teer gewonnenen Substanzen mehr und mehr als zu einer bis dahin unbekannten oder doch ungenügend gewürdigten Klasse von organischen Verbindungen gehörend erkannt wurden, welche man heute unter dem Sammelnamen der aromatischen Reihe zusammenfaßt. Diese Körper haben sich seit dem Beginn der sechziger Jahre als die Mutter-substanzen aller Farbstoffe, sowie vieler Riechstoffe und Heilmittel erwiesen. So wurde der Teer die Ursache und Grundlage für das Aufblühen jener großartigen synthetischen organischen Industrie, die in einem späteren Kapitel für sich besprochen werden soll.

Teerdestillation.

Hier, wo der Teer bloß in seiner Gesamtheit als ein Produkt gewürdigt werden soll, welches die Gasindustrie anderen Zweigen der Technik liefert, können wir drei Dezennien stetiger Entwicklung überspringen und feststellen, daß im Beginn der siebziger Jahre des 19. Jahrhunderts der Gasteer schon so wichtig geworden war, daß seine von den Gasanstalten gelieferten Mengen zur Befriedigung der Bedürfnisse der Industrie nicht mehr ausreichten. Man erinnerte sich der Tatsache, daß es noch eine andere Industrie gibt, welche, älter als die Gasindustrie, sich ebenfalls mit der trockenen Destillation der Steinkohle befaßt, aber nicht zur Gewinnung des dabei auftretenden Gases, sondern in der Absicht, den zurückbleibenden Koke für metallurgische Zwecke zu verwerten. Diese Industrie, die Kokerei, hatte bis dahin irgend welche Nebenprodukte überhaupt nicht erzielt; das Ammoniak war in den meilerartigen Kokesöfen zu Stickstoff und Wasserdampf verbrannt und auch die Teerbildung dadurch verhindert worden, daß das zunächst entstehende Gas durch die Berührung mit dem glühenden Koke die vorhin erwähnte sekundäre trockene Destillation

Kokerei und Gewinnung der Nebenprodukte derselben.

erfuhr und einen großen Teil seines Kohlenstoffes graphitisch auf dem gebildeten Koke absetzte. Der Wasserstoff, das Methan und der Kohlenoxydgehalt der entwickelten Gase verbrannten früher ganz nutzlos. Später begann man, sie aufzufangen und zur Beheizung von Dampfkesseln zu verwenden.

Es lag auf der Hand, daß die Kokerei so umgestaltet werden konnte, daß man bei ihr wie bei der Gasindustrie die Nebenprodukte gewann, und wenn auch dabei einige Schwierigkeiten zu überwinden waren, auf die hier nicht eingegangen werden soll, so erschien doch gegen Ende der achtziger Jahre die sogenannte Destillationskokerei als eine neue Industrie in dem gewerblichen Leben der führenden Nationen, eine Industrie, durch welche die Weltproduktion an Ammoniak und an Teer außerordentlich gesteigert und auf lange Zeit hinaus dem zu erwartenden Bedürfnis entsprechend gestaltet worden ist. Dies gilt namentlich für den Teer, während der Verbrauch an Ammoniak in der, immer mehr einem intensiven Betrieb sich zuwendenden Landwirtschaft so außerordentlich zugenommen hat, daß wir heute schon nach weiteren Quellen für dieses Produkt uns umsehen müssen.

So viel mag genügen, um ein Bild der allmählichen Umgestaltung unserer Begriffe und damit auch der gewerblichen Arbeit in bezug auf die ursprünglichen Nebenprodukte der Gasindustrie zu geben. Aber auch in der Erzeugung ihres Hauptproduktes, des eigentlichen Leuchtgases, haben sich in der Gasindustrie tiefgreifende Umwälzungen vollzogen. Sie begannen im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts und verliefen mit so elementarer Gewalt, daß die heutige Gasindustrie gar keine Ähnlichkeit mehr mit dem Zustande zeigt, den sie einige Zeit nach ihrer Begründung angenommen hatte.

Moderne Leuchtgasindustrie.

Auch hier ging, früher noch als auf vielen anderen Gebieten unseres gewerblichen Lebens, der erste Anstoß zur Neugestaltung von der im Anfang der siebziger Jahre stattfindenden Einführung der Dynamomaschine aus. Eine der ersten Verwendungen, welche man für den durch diese Erfindung so leicht zugänglich gewordenen elektrischen Strom ins Auge faßte, war diejenige der Lichterzeugung, für welche man damals allerdings nur das Hilfsmittel des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen kannte. Dieser war schon früher, allerdings durch Batteriestrom mit sehr großen Kosten, gelegentlich für die Zwecke der Intensivbeleuchtung erzeugt worden. Es sei hier z. B. an die berühmten Petersburger Versuche erinnert. Bei solchen Versuchen spielte das blendende Bogenlicht die Rolle eines staunenswerten wissenschaftlichen Phänomens, das auch einmal außerhalb des engen Kreises der Gelehrtenwelt gezeigt werden sollte. In den siebziger Jahren aber flammte es plötzlich an den verschiedensten Orten in täglicher praktischer Verwendung auf und bewies damit seine gewerbliche Lebensfähigkeit. Die Erfindung der Jabloschkoffschen Kerze machte es im Jahre 1878 zum ersten Male möglich, eine ganze Straße, die Avenue de l'Opéra in Paris, elektrisch zu beleuchten, und bewies gleichzeitig die Anwendbarkeit des Wechselstromes für derartige Zwecke. Nicht minder wichtig war die Erfindung der mit automatischer elektromagnetischer Regulierung ausgestatteten Bogenlampe von Hefner-Alteneck.

Konkurrenz derselben mit der elektrischen Beleuchtung.

Als dann Anfang der achtziger Jahre die Herstellung der Kohlenfadenlampen ziemlich gleichzeitig durch Edison und Swan ins Leben gerufen und damit eine weitgehende Teilbarkeit des elektrischen Lichtes dargetan wurde, begann die Gasindustrie um den Fortbestand des Beleuchtungsmonopols, das sie sich erworben hatte, ernstlich besorgt zu werden. Es entstand ein Kampf zwischen der elektrischen und der Gasbeleuchtung, in welchem beide Gegner die verzweifeltsten Anstrengungen machten, den Sieg davonzutragen.

Es ist heute noch in jedermanns Gedächtnis, daß dieser Kampf, wie so mancher andere auf gewerblichem Gebiete ausgefochtene, das erfreuliche Resultat eines Sieges auf beiden Seiten gezeitigt und in jeder Hinsicht anregend und fördernd gewirkt hat. Soweit die uns hier hauptsächlich beschäftigende Gasindustrie in Betracht kommt, so bemühte sie sich zunächst mit der Elektrotechnik auf dem Gebiete der Intensivbeleuchtung zu wetteifern, indem sie ihre Methoden der Lichterzeugung verbesserte. Friedrich Siemens, Wenham und andere übertrugen den in der Feuerungstechnik bereits zum Siege gelangten Gedanken der Wärmeregeneration auf die Gaslampen und konstruierten ihre Intensivbrenner von 1000 und mehr Kerzen Leuchtkraft, die sich ebenso rasch allgemein einführten, wie sie später, als ihre Zeit vorüber war, aus dem Gebrauch wieder verschwanden. Ferner bemühten sich die Gasfabriken, das Leuchtgas für Heizzwecke in allgemeinen Gebrauch zu bringen, und lieferten dasselbe für diese Art des Verbrauches zunächst zu wesentlich billigerem Preise als das zu Beleuchtungszwecken dienende Gas. Später wurde durch Einführung eines billigen Einheitspreises für sämtliches den Konsumenten gelieferte Gas diesen Bestrebungen noch weiterer Vorschub geleistet. Die Gasindustrie hatte eingesehen, daß die Zeit der außerordentlich hohen Gewinne, mit denen sie früher gearbeitet hatte, vorüber sei, daß sie mit bescheidenem Nutzen arbeiten, zugleich aber auch durch Erhöhung der Leistungsfähigkeit ihrer Fabrikseinrichtungen ihre Betriebskosten ermäßigen und dadurch den Gewinnausfall wieder einbringen müsse.

Leuchtgas für Heizzwecke.

Für die so außerordentlich wichtige und jetzt vielfach die Hauptabsatzquelle des Leuchtgases bildende Verwendung desselben zu Heizzwecken hatten die chemischen und anderen wissenschaftlichen Laboratorien seit langer Zeit die nötigen Vorarbeiten geliefert. Während man überall da, wo es sich bei wissenschaftlichen und namentlich chemischen Arbeiten um Erhitzung von Apparaten handelte, bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts auf Holzkohlenöfen verschiedener Größe und Spirituslampen, vor allem den berühmten Berzeliusrundbrenner angewiesen war, machte sich seit dem Anfang der fünfziger Jahre das Bestreben geltend, Leuchtgas für derartige Zwecke zu verwenden, dessen bequeme Zuleitung so außerordentlich angenehm war. Doch erwies sich die stark rußende Flamme des Leuchtgases bei manchen solchen Verwendungen als hinderlich. Man half sich durch die Konstruktion von Brennern mit vielen kleinen und daher nur wenig rußenden Flämmchen. Nach diesem Prinzip sind z. B. die Apparate konstruiert gewesen, welche A. W. Hofmann als einer der ersten in seinem Laboratorium zur Anwendung brachte.

Es war dem großen Altmeister der Experimentierkunst, Robert Bunsen, vorbehalten, durch die Konstruktion von Heizbrennern, in denen durch beschränkte, aber regulierbare Luftzumischung zum Gase die Flamme entleuchtet wurde, ein neues Prinzip zu schaffen, welches zunächst in dem allgemein bekannten an Einfachheit und Handlichkeit immer noch unübertroffenen Bunsenbrenner zur Anwendung kam. Wie dieser Brenner in Millionen von Exemplaren sich in allen Laboratorien eingebürgert hat, wie er in immer wieder neuen, der jeweiligen Verwendung angepaßten Ausführungsformen die Durchführung vieler Forschungen überhaupt erst ermöglicht hat, das in allen seinen Einzelheiten zu schildern würde viel zu weit führen. Und doch wäre dies eine verdienstliche Arbeit, denn der Bunsenbrenner und die aus ihm hervorgegangenen Gasapparate sind jetzt schon so sehr ein integrierender Bestandteil unserer täglichen Arbeit geworden, daß die meisten der heute Lebenden sich die Epoche seiner Entwicklung gar nicht mehr vorzustellen vermögen.

Entleuchtung des Gases. Der Bunsenbrenner und seine Entwicklung.

Dagegen mag einer bestimmten Ausgestaltung des von Bunsen angegebenen Prinzips hier gedacht werden, weil sie ausdrücklich in der Absicht zustande kam, das Leuchtgas als Heizmittel in den täglichen und allgemeinen Gebrauch der Familie, des Handwerks und der Industrie einzuführen. Es war dies die von dem englischen Zahnarzt Fletcher durchgeführte Konstruktion des Horizontalheizbrenners, durch welchen eine bessere Ausnutzung des Gases und gleichzeitig eine weitgehende Teilbarkeit der entleuchteten Flamme erreicht wird.

Der auf solche Weise zur Zeit des zwischen Gaslicht und elektrischer Beleuchtung beginnenden Kampfes bereits vorhandenen höchst vollkommenen Gasheizapparate brauchte die Leuchtgastechnik sich nur anzunehmen, um sie in allgemeine Aufnahme zu bringen und damit das Gas zu einer Wärmequelle zu machen, deren viele Vorteile weite Kreise sehr bald kennen und in vollem Umfange schätzen lernten. Die Mahnung „Koche mit Gas“ wurde ein geflügeltes Wort und zum Schlachtruf der um ihre Existenz kämpfenden Gasndustrie.

In diesem Kampf ums Dasein erwuchs ihr in der Mitte der achtziger Jahre ein ebenso unerwarteter wie mächtiger Bundesgenosse in einer Erfindung, welche bei Gelegenheit von Forschungen zustande kam, deren Urheber sicherlich an alles andere eher, als an ihre praktische Anwendbarkeit gedacht hatte, als er sie unternahm.

Gasglühlicht.

Der österreichische Chemiker Auer von Welsbach beobachtete bei Arbeiten, die auf die Trennung und Atomgewichtbestimmung der Metalle der seltenen Erden hinzielten, das intensive Licht, welches bei der Veraschung der von ihm benutzten Filter in der Gasflamme gelegentlich auftrat. Er hatte den glücklichen Gedanken, baumwollene Gewebe mit den von ihm hergestellten Erdnitraten zu tränken und die lockere Asche derselben im Bunsenbrenner zur Weißglut zu erhitzen und auf solche Weise Licht zu erzeugen. Die angestellten Versuche hatten so guten Erfolg, daß Auer Patente entnahm und eine

Gesellschaft zur Verwertung seiner Erfindung begründete, welche allerdings mancherlei Krisen durchmachen mußte, ehe sie zu ihrem schließlichen geradezu beispiellosen Erfolge gelangte.

In dem Gedanken, feste feuerbeständige Körper durch die Wärmetönung verbrennender Gase zur Weißglut und damit zur Lichtentwicklung zu bringen, lehnte Auer von Welsbach sich an an die Vorbilder des Drummondschen Kalk- und des Linnemannschen Zirkonerde-Intensivbrenners. Auch der Gedanke, dem Glühkörper durch seine Ausbildung als veraschtes Gewebe bei großer Oberfläche geringes Gewicht zu geben und damit die Wärmewirkung zu konzentrieren, war nicht mehr ganz neu, als Auer von Welsbach ihn aufgriff. In der Wahl der zur Imprägnierung der Gewebe benutzten seltenen Erden war Auer ebenfalls nicht glücklich, solange er sich an die Oxyde des Lanthans und der Didymmetalle hielt. Dies erklärt die anfänglichen Mißerfolge der neuen Erfindung und namentlich die patentrechtlichen Schwierigkeiten, in welche dieselbe geriet. Erst als das Thoriumoxyd von Auer als die allein brauchbare Grundlage seiner Glühkörper erkannt und in einem sehr geringen Zusatz von Ceriumoxyd ein Mittel gefunden wurde, auf katalytischem Wege die Heizkraft des Gases genau in der Fläche des Glühkörpers zu konzentrieren, verwandelte sich der scheinbar hoffnungslose Mißerfolg in einen Siegeszug, den das Gasglühlicht über die gesamte bewohnte Erde antrat.

Glühkörper aus Thoriumoxyd und katalytische Wirkung des Cers.

Die anfangs gehegte Befürchtung, daß es an dem für eine durchgreifende Einführung des Gasglühlichtes erforderlichen Thorium mangeln könnte, wurde durch einen glücklichen Zufall zerstreut, der gerade damals die fast unerschöpflichen Ablagerungen des thorhaltigen Monazitsandes an der Küste von Brasilien entdecken ließ.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Einführung des Incandescenzlichtes die ausschließliche Ursache dafür bildete, daß die Gasbeleuchtung neben dem elektrischen Lichte schließlich doch fortbestehen konnte. Durch den Kampf der beiden prinzipiell so verschiedenen Beleuchtungsmethoden, in welchem jede derselben durch starke Lichteffekte die Aufmerksamkeit der Konsumenten auf sich zu ziehen suchte, ist das allgemeine Lichtbedürfnis in ganz erstaunlicher Weise gesteigert worden, so daß trotz der Einführung und dem stetigen Wachsen der elektrischen Beleuchtung auch die Gasbeleuchtung fortwährend nur zugenommen hat. Heute wird sicherlich sehr viel mehr Gas zur Lichterzeugung ausgenutzt, als zur Zeit der Alleinherrschaft der Gasbeleuchtung, und diese Tatsache wiegt um so schwerer, wenn man bedenkt, daß durch die Einführung des Gasglühlichtes die Lichtausbeute aus einer gegebenen Menge Gas auf das Vielfache gegen früher gesteigert worden ist. In dieser Hinsicht hat sogar die Gasbeleuchtung einen ganz ausgesprochenen Sieg über die elektrische Beleuchtung errungen, indem es ihr gelang, den größten Teil der Straßenbeleuchtung trotz des Wettbewerbes der Elektrizität in ihrem Besitz zu behalten, wobei sie durch allgemeine Einführung des Glühlichtes dem berechtigten Verlangen des Publikums nach einer besseren Erhellung der Verkehrswege Rechnung trug.

Gesteigertes Lichtbedürfnis.

Die allgemeine Einführung des Leuchtgases als Heizmittel, um welche die Gasindustrie in der Zeit des Kampfes sich bemüht hatte, weil sie befürchtete, das Gebiet der Lichterzeugung zum großen Teile zu verlieren, spielt auch heute noch eine wichtige Rolle als eine sehr willkommene Veranlassung zur Vergrößerung und Verbilligung des Betriebes der Gasanstalten.

Gaserzeugung bei hohen Temperaturen.

Legt man sich nun die Frage vor, in welcher Weise die Gasindustrie ihrem Erweiterungsbedürfnis genügt hat, so muß man auf Forschungen zurückgreifen, welche im Laufe der siebziger Jahre in deutschen und englischen Gasanstalten über das Wesen der Gaserzeugung angestellt worden sind. Diese haben ergeben, daß die Menge des aus der Kohle gewonnenen Gases um so größer wird, bei je höherer Temperatur der Prozeß der trockenen Destillation sich abspielt. Die Leuchtkraft des bei hoher Temperatur erzeugten Gases nimmt etwas ab, aber die gesamte Lichtausbeute, bezogen auf das Gewicht der verarbeiteten Kohle, ist ebenfalls eine größere bei der Anwendung hoher Temperaturen. Aus den in diesen Sätzen kurz zusammengefaßten Ergebnissen ausgedehnter und umfassender Studien ergibt sich als Folge das genaue Gegenteil von dem, was früher angenommen worden war, als maßgebende Autoritäten ohne experimentelle Beweise die Ansicht vertraten, daß die vorteilhafteste Methode der Gaserzeugung in einer Durchführung des Destillationsprozesses bei möglichst niedriger Temperatur gegeben sei.

Fortschritte der Gasbeleuchtung.

Die Gasindustrie zögerte nicht, die aus der gewonnenen neuen wissenschaftlichen Erkenntnis sich ergebenden praktischen Konsequenzen zu ziehen. Sie ging dazu über, Retorten aus feuerfestem Ton statt der früher üblichen eisernen zu benutzen und dieselben auf die höchste Weißglut zu erhitzen. Indem sie gleichzeitig diese Retorten mit Hilfe rekuperativer Gasfeuerungen beheizte, gelang es ihr, die erforderlichen hohen Temperaturen nicht nur ohne Mehraufwand an Brennmaterial, sondern sogar mit erheblicher Ersparnis an solchem zu erreichen.

Die auf solche Weise eingeleitete Entwicklung ist noch nicht beendet, sondern setzt sich fort in einer weiteren Ausgestaltung der in den Gasfabriken benutzten Apparate, auf welche hier nicht eingegangen werden kann.

Erzeugung nichtleuchtenden Gases.

Ein wichtiges Problem der Gasindustrie aber muß hier noch wenigstens gestreift werden. Dasselbe gipfelt in der Frage, ob wir nicht jetzt, wo auch für die Zwecke der Beleuchtung durch Einführung der Auerschen Glühkörper die natürliche Leuchtkraft des Gases scheinbar überflüssig geworden ist und wir dieselbe in den zu Heiz- sowohl wie zu Beleuchtungszwecken benutzten Brennern durch Anwendung des Bunsenschen Luftzuführungprinzips aufheben, der Moment gekommen ist, wo wir auf Lieferung eines Leuchtgases gänzlich verzichten und uns mit derjenigen eines von Haus aus mit nichtleuchtender Flamme brennenden Heizgases begnügen können. Ein solches ließe sich auf verschiedene Weise gewinnen; in erster Linie kommt das durch Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koke oder Anthracit herstellbare ungemein billige Wassergas in Betracht, welches lediglich aus einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht.

Wassergas und amerkanisches Leuchtgas.

Die amerikanische Leuchtgasindustrie ist schon vor dem Eintreten der oben beschriebenen Umwälzungen der Leuchtgastechnik aus Gründen, die hier nicht erörtert werden sollen, zur Benutzung des Wassergases übergegangen. Aber die dortigen Leuchtgasfabriken „karburieren" das Wassergas, ehe sie es dem Konsumenten liefern, d. h. sie leiten es gemischt mit den Dämpfen von Mineralölen durch glühende Regeneratoren, durch deren Hitze die Öldämpfe in gasförmige Leuchtkohlenwasserstoffe verwandelt werden.

Nahteile des Wassergases.

Man hat versucht, diese sogenannte amerikanische Leuchtgasindustrie auch in Europa heimisch zu machen. Aber dies ist doch nur in dem Maße gelungen, daß größere Gasanstalten in den Zeiten starker Beanspruchung ihres Betriebes, etwa im tiefsten Winter, gewisse Mengen von Wassergas ihrem Produkt hinzufügen. Dabei pflegen sie dasselbe so weit zu karburieren, daß die Leuchtkraft des Gemisches annähernd dieselbe bleibt, wie die des normalen Gases. Die Lieferung eines nicht karburierten, schwach oder garnicht leuchtenden Gases an den Konsumenten ist, solange das Wassergas als Hilfsmittel in Betracht kommt, undurchführbar. Denn die Leuchtkraft des bisherigen Gases ist zwar bei der jetzigen Entwicklung der Beleuchtungstechnik irrelevant für die Lichterzeugung, aber es beruht auf der Gegenwart der in Volumprozenten geringfügigen, in Gewichtsprozenten aber recht bedeutenden Mengen von Leuchtkohlenwasserstoffen im Gase die hohe Heizkraft dieses letzteren. Normales, durch Destillation von Steinkohlen gewonnenes Gas hat eine um etwa die Hälfte höhere Heizkraft (rund 12 000 Calorien) als unvermischtes Wassergas (etwa 8000 Cal.). Da nun auch bei der Incandescenz-Beleuchtung das erzielte Licht lediglich durch Umformung der Verbrennungswärme des Gases zustande kommt, so spielt die Heizkraft des Gases auch bei der heutigen Methode der Lichterzeugung eine wichtige Rolle. Mit Hilfe von Wassergas läßt sich auch bei der Verwendung fester Glühkörper ein brauchbares Licht nicht erzielen. Da ferner die viel beklagte Giftigkeit des Leuchtgases lediglich auf seinem Gehalt an Kohlenoxyd beruht, und dieser letztere im Wassergas etwa das Fünffache von dem beträgt, was im normalen Steinkohlengas gefunden wird, so würde von der allgemeinen Einführung des Wassergases zu Heiz- und Beleuchtungszwecken eine starke Vermehrung der jetzt schon viel zu zahlreichen Unfälle zu befürchten sein.

Ölgasbeleuchtung.

Von großer Wichtigkeit ist die in der amerikanischen Leuchtgasfabrikation zur Geltung kommende Zerspaltung der Dämpfe hochsiedender Mineralöle in stark leuchtende gasförmige Produkte in der Ölgasindustrie geworden, welche darauf beruht, solche Mineralöle in glühende Retorten einzuspritzen und dadurch ein Gas zu erzeugen, das eine ungewöhnlich hohe Leuchtkraft besitzt. Dieses Gas läßt sich stark komprimieren und auf solche Weise in Behältern von geringem Volumen transportabel machen. Auf diesem Verfahren beruht die namentlich von der Firma Julius Pintsch in Berlin ausgebildete und auf dem ganzen Umkreis der Erde zur Annahme gelangte Gasbeleuchtung der Eisenbahnen, Leuchtbojen und anderer beweglicher Einrichtungen, welche sich an ein festliegendes Rohrnetz nicht anschließen lassen.

Das in dieser Weise zur Anwendung gelangende Ölgas verdankt seinen hohen Kohlenstoffgehalt in erster Linie der Gegenwart von Gliedern der Olefinreihe, dem Äthylen und seinen höheren gasförmigen Homologen, welche durch die Zersetzung der überhitzten Mineralöldämpfe sich bilden. Einen derartigen Zerfall hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in solche von niederem Molekulargewicht bezeichnet man mit einem aus Amerika stammenden Ausdruck als „Cracking". Er bildet das Grundprinzip aller Vorgänge bei der trockenen Destillation und ist in neuerer Zeit in mehr als einer Hinsicht wichtig geworden. Je länger man die zu bearbeitenden Dämpfe oder Gase mit den glühenden Oberflächen des zur Wärmezufuhr benutzten Apparates in Berührung läßt, je höher die Glut solcher Einrichtungen ist, desto weiter geht der angedeutete Vorgang, der sein Ende erst dann erreicht, wenn alle Kohlenwasserstoffe vollständig in graphitischen Kohlenstaub und reinen Wasserstoff zerfallen sind. Man hat daher auf das gleiche Verfahren, welches ursprünglich zur Gewinnung kohlenstoffreicher Gase ersonnen worden ist, neuerdings Methoden zur Darstellung reinen Wasserstoffs gegründet, indem man Leuchtgas oder Ölgas in erschöpfender Weise dem Crackingprozeß unterwirft, so daß schließlich reines Wasserstoffgas übrig bleibt, dessen Gewinnung für die Zwecke der Luftschifffahrt und der Metallbearbeitung heute eine so wichtige Rolle spielt. Cracking.

Das Prototyp und Ideal aller kohlenstoffreichen Gase ist das Acetylen, welches dadurch berühmt geworden ist, daß Berthelot aus ihm eine Reihe von Bestandteilen des Steinkohlenteers synthetisch darzustellen vermochte. Zur Zeit, wo dies geschah, war die Beschaffung von Acetylen außerordentlich schwierig, so daß Versuche mit diesem Gas sicherlich zunächst nur ein rein wissenschaftliches Interesse beanspruchen konnten. Im Beginn der neunziger Jahre aber stellten Moissan in Paris und Willson in Amerika fast gleichzeitig auf elektrothermischem Wege durch Erhitzen von Kalk mit Kohle im elektrischen Flammenbogen das Calciumcarbid dar, welches man als ein Acetylen auffassen kann, dessen Wasserstoffatome durch das Calciummetall ersetzt sind. Tatsächlich liefert das Calciumcarbid, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, Acetylen und Kalkmilch. Auf Grund dieser Reaktion ist nunmehr das Acetylen leicht und zu billigem Preise zugänglich geworden. Das Calciumcarbid wird an den Fundstätten der weißen Kohle, d. h. überall da, wo durch das Vorhandensein großer Wasserkräfte eine billige Erzeugung von elektrischem Strom möglich ist, in großen Mengen dargestellt. Es wird als ein Mittel zur transportablen Gasbeleuchtung in den Handel gebracht, und die Acetylenlampen sind gewöhnlich so eingerichtet, daß das Gas in demselben Maße durch Auftröpfeln von Wasser auf Carbid erzeugt wird, in welchem die Flamme dasselbe verbraucht. Von der Herstellung größerer Vorratsmengen von Acetylen oder gar von seiner Aufbewahrung und Versendung im komprimierten Zustande ist man abgekommen, seit man die Gefährlichkeit dieses Gases kennen gelernt hat. Als stark endothermischer Körper ist es nämlich explosiv, und der oben erwähnte Vorgang des *Cracking* tritt bei ihm in seiner ganzen Masse in Erscheinung, Acetylen.

sobald an irgend einer Stelle durch eine plötzliche Energiezufuhr, z. B. einen elektrischen Funken, der Zerfall eingeleitet wird.

Kalkstickstoff.

Das Calciumcarbid ist indessen nicht bloß zur Acetylenentwicklung geeignet; erhitzt man es in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff, so geht es über in Calciumcyanamid, den heute in großem Maßstabe hergestellten „Kalkstickstoff". Dieses Produkt kann als Ausgangsmaterial für die Gewinnung vieler organischer Körper dienen, und seine Bearbeitung in dieser Richtung gehört heutzutage zu den viel umworbenen Fragen der Technik. Da das Calciumcyanamid ferner durch bloße Behandlung mit überhitztem Wasserdampf seinen ganzen Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak abliefert, so haben wir hier ein Mittel, um den Stickstoff der Atmosphäre indirekt in Ammoniak zu verwandeln. Das Gleiche kann aber auch noch auf verschiedene andere Weise geschehen, z. B. durch das dem oben geschilderten nahe verwandte Serpeksche Verfahren der Herstellung von Aluminiumnitrid, welches in der elektrischen Erhitzung eines Gemisches aus Tonerde und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff besteht und deshalb sehr wichtig ist, weil es gleichzeitig reine Tonerde als Rohmaterial für die Fabrikation des metallischen Aluminiums liefert. Auch durch direkte Vereinigung von Stickstoff mit Wasserstoff durch Erhitzung der hochkomprimierten Gase bei Gegenwart von katalytisch wirkenden Substanzen läßt Ammoniak sich synthetisch herstellen.

Aluminiumnitrid und synthetisches Ammoniak.

So sind wir auf dem Wege über das ursprünglich für die Herstellung eines Beleuchtungsgases dienende Calciumcarbid zu einer der neuesten Errungenschaften der chemischen Industrie, der synthetischen Ammoniakdarstellung gelangt, welche uns da zu Hilfe kommt, wo die Kräfte der uns früher fast ausschließlich als Quelle des Ammoniaks dienenden Leuchtgasindustrie versagen. Wie neue Räder fügen sich die neuesten Entdeckungen der forschenden Wissenschaft in das Getriebe der bestehenden Technik und erhöhen damit seine Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit.

Fraktionierung der Luft zur Gewinnung von reinem Stickstoff und Sauerstoff.

In der Herstellung des Calciumcyanamids oder des Kalkstickstoffs, und den anderen oben erwähnten damit zusammenhängenden Fabrikationen, haben auch die schönen Forschungen über die Verflüssigung der Luft ihre erste Verwendung im großen fabrikatorischen Maßstab gefunden. Der Bedarf dieser neuesten Industrien an reinem Stickstoff ist nur in der allerersten Zeit nach der alten Methode der Absorption des Sauerstoffs der Luft mit Hilfe irgend welcher oxydierbarer Körper gedeckt worden. Diese Methode, die einfach und billig genug ist für den Bedarf der Laboratorien, entspricht in ihrer Wirtschaftlichkeit noch nicht den Anforderungen der Industrie. Viel einfacher und zweckmäßiger ist es, die Luft zu verflüssigen und dann ihre Bestandteile durch fraktionierte Destillation zu trennen, welche leicht und vollständig gelingt, da die Siedepunkte des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Stickstoffs eine weit größere Differenz zeigen, als die vieler anderer Körper, deren Trennung durch die genannte Methode im Großbetriebe nicht die geringste Schwierigkeit bietet. Die so getrennten Luftbestandteile können, jeder für sich, den Verwendungen zugeführt werden, für die sie sich eignen. So einfach das

Prinzip dieses Verfahrens ist, so hatte es doch für seine Durchführung die vorherige genaue Durchforschung des umfassenden und schwierigen Gebietes der Gasverflüssigung und die hohe Vollendung der apparativen Hilfsmittel zur Voraussetzung, wie sie erst in neuester Zeit zustande gekommen sind. Noch vor 20 Jahren hätte der Gedanke einer Trennung der Luftbestandteile durch fraktionierte Destillation, wenn überhaupt jemand denselben geäußert hätte, bei dem Fachmann noch mehr als bei dem Laien nur ein ungläubiges Lächeln hervorgerufen. Heute mehren sich die Fälle, in welchen diese neugeschaffene Methode der Zerlegung gemischter Gase eine nützliche Verwendung findet.

Daß die Möglichkeit der synthetischen Herstellung unbegrenzter Mengen von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft zugleich auch eine endgültige Lösung des Salpetersäureproblems bildet, für dessen Bewältigung wir nun nicht mehr ausschließlich auf die an sich sehr schöne, aber kraftvergeudende Methode der Stickstoffverbrennung angewiesen sind, ist weiter oben bei der Besprechung dieses Problems bereits erwähnt worden.

Die chemische Industrie der organischen Verbindungen. Nachdem durch die Schöpfung der neuen wissenschaftlichen Chemie, welche, im Gegensatz zu den älteren chemischen Lehren, von der Unzerstörbarkeit der Materie ausging und damit das Prinzip zur Geltung brachte, dem Verbleib aller Produkte chemischer Reaktionen mit Hilfe der Wage nachzuspüren, eine neue Grundlage auch für die Entwicklung der chemischen Technik geschaffen war, wagte diese letztere sich doch zunächst, wie in den Eingangskapiteln bereits geschildert worden ist, nur an die beständigeren und leichter greifbaren anorganischen Verbindungen. In der Bearbeitung der organischen Materie aber bewahrte sie noch jahrzehntelang eine gewisse Schüchternheit. Wohl hatte man nach und nach erkannt, daß auch die zahlreichen, in der Tier- und Pflanzenwelt uns allerorten entgegentretenden organischen Verbindungen aus bereits bekannten Elementen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sich aufbauen, zu denen in einzelnen Fällen sich noch einige andere gesellen. Aber irgend welche Mittel, diese organogenen Elemente zu chemischen Verbindungen zusammenzufügen, die den von der belebten Welt erzeugten gleich gewesen wären, kannte man nicht. Man verzweifelte auch an der Möglichkeit, sie zu finden, denn man glaubte an die Existenz einer Lebenskraft, die nur lebende Geschöpfe befähigte, in ihren Organen eine derartige Arbeit zu vollbringen.

Die Hypothese von der Lebenskraft.

An eine Lebenskraft in diesem Sinne glauben wir heute nicht mehr, wenn wir auch bekennen müssen, daß das Geheimnis des Lebens auch heute noch ungelöst ist. Aber dieses Problem ist jetzt eine Frage biologischer Art geworden. Die Lebenskraft im Sinne der älteren Chemiker dagegen hat aus der Reihe der wissenschaftlichen Faktoren gestrichen werden können, seit es gelungen ist, zuerst nur einige wenige, später eine immer größere Zahl organischer Verbindungen aus ihren Elementen herzustellen oder, wie man sich heute ausdrückt, synthetisch aufzubauen. Die zahllosen Substanzen, mit deren Erforschung die

organische Chemie sich beschäftigt, definieren wir heute nicht mehr als Produkte des Tier- und Pflanzenreiches, sondern als Verbindungen des Kohlenstoffs, eines Elementes, welches sich durch viele Eigentümlichkeiten von allen anderen Elementen unterscheidet und seine Eigenart auch allen seinen Abkömmlingen aufprägt.

Die Begründung der Synthese organischer Verbindungen. Wöhler 1828.

Man pflegt in der Geschichte der Chemie die Periode, in welcher sich diese grundlegende Umgestaltung unserer Anschauungen über die Natur der organischen Verbindungen vollzog, von der schönen Beobachtung Friedrich Wöhlers zu datieren, welcher im Jahre 1828 bewies, daß Ammoniumcyanat durch bloßes Eindampfen seiner wäßrigen Lösung sich in Harnstoff verwandelt. Da es nun seit langer Zeit bekannt war, daß sich Cyanverbindungen aus anorganischen Materialien darstellen lassen, so daß man sie damals garnicht zu den organischen Körpern zu rechnen pflegte, da andererseits der Harnstoff als ein Ausscheidungsprodukt fast aller höheren Tiere so recht eigentlich der damals gültigen Definition der organischen Substanzen entsprach, so war mit der Entdeckung Wöhlers der erste Schritt zu der oben angedeuteten Umwandlung unserer Anschauungen über die Möglichkeit der Herstellung organischer Verbindungen getan, und es war nur noch eine Frage der Zeit, wie weit die rastlose Forschung und die ihr auf den Fersen folgende chemische Technik auf dem neu betretenen Pfade kommen würde. Heute, wo wir uns der Vollendung des ersten Jahrhunderts der Gültigkeit der neueren Anschauungen nähern, dürfen wir wohl mit Stolz sagen, daß die verflossene Zeit in ausgiebigster Weise ausgenutzt worden ist.

Der vorstehende geschichtliche Rückblick auf die Entwicklung dieses Kapitels der wissenschaftlichen chemischen Forschung war nicht zu umgehen, wenn wir uns ein korrektes Bild machen wollen von der Entwicklung der chemischen Technik auf organischer Grundlage, die vielleicht mehr noch als die anorganische chemische Industrie ein Spiegelbild des wissenschaftlichen Fortschrittes gewesen ist.

Ältere organisch-chemische Industrie. Abscheidung chemischer Produkte aus den Erzeugnissen der Tier- und Pflanzenwelt.

Solange die Wissenschaft daran verzweifelte, organische Verbindungen anders als durch Vermittlung der Pflanzen und Tiere zu gewinnen, lag auch für die Technik keine Anregung zu synthetischer Arbeit vor. So sehen wir denn, wie sie zunächst uralte, auf rein empirischem Wege entstandene Industrien fortführt und unter Benutzung der von der Wissenschaft empfangenen Anregungen ausgestaltet. Auch dabei hat sie Beachtenswertes erreicht. Als ein Beispiel eines solchen Sachverhaltes mag die Zuckerindustrie genannt sein. Daß der Saft vieler Pflanzen zuckerhaltig sei, wußte man seit langer Zeit, man kannte auch die Tatsache, daß die Süßigkeit verschiedener Pflanzen nicht immer auf der Gegenwart der gleichen Zuckerart beruht. Die besonderen Eigenschaften des im Saft des Zuckerrohrs enthaltenen Rohrzuckers hatten zur Entstehung einer Zuckerindustrie in den Tropenländern geführt zu einer Zeit, in der von wissenschaftlichen Forschungen auf diesem Gebiete noch nicht viel die Rede sein konnte. Später begannen diese sich geltend zu machen. Dem Berliner Chemiker Marggraf glückte der Nachweis des Zuckergehaltes der Rüben; dies

Zuckerindustrie.

führte zur Entstehung der heute noch blühenden Zuckerindustrie Deutschlands und der übrigen Länder von Mitteleuropa.

Auch sonst fehlt es nicht an Beispielen, daß schon in jenen Tagen, in denen auch die wissenschaftliche Erforschung der organischen Verbindungen noch in ihren Kinderschuhen steckte, ein reger Verkehr, eine wechselseitige Befruchtung zwischen Forschung und Industrie stattfand. Nichts kann dafür charakteristischer sein, als der Aufschwung, den in jenen Tagen, als das Gold schwerwiegender Entdeckungen gewissermaßen auf der Straße lag, die Industrie der Fette, Öle und Seifen nahm, eine Industrie, deren Anfänge bis ins Altertum zurückreichen und die nach empirischen, aber wohlerprobten Methoden in regelmäßigem Betriebe einer ganzen Anzahl von unabweisbaren Bedürfnissen der Menschheit genügte.

Industrie der Fette und Oele.

Schon die alten Römer und Griechen hatten aus den Oliven das in ihnen enthaltene Öl durch Pressen gewonnen, wie es bis auf den heutigen Tag geschieht, und schon sie hatten die Kunst verstanden, dieses Öl, soweit sie es nicht für Speise- und Beleuchtungszwecke verbrauchten, durch Kochen mit einer aus ägyptischer Soda bereiteten Lauge in Seife zu verwandeln. Diese Technik hatte sich dauerhafter erwiesen als die Völker, die sie ausübten. In allen Wirren der Völkerwanderung, durch alle politische Not und Drangsal hatte sie unverändert weiter bestanden. Sie war dann in dem Maße, wie die Kultur sich ausbreitete, in die Länder getragen worden, welche dieser erschlossen wurden. Wenn nördlich der Alpen die Olive nicht mehr gedeihen wollte, so waren Walnuß, Raps und andere Ölfrüchte an ihre Stelle getreten. Wo die mangelhaften Verkehrsmittel die Zufuhr der ägyptischen Soda unmöglich machten, da hatte man gelernt, aus der Holzasche ein Alkali zu gewinnen, welches an ihre Stelle treten konnte. Auch hatte man frühzeitig erkannt, daß die tierischen Fette in ihren Verwendungsmöglichkeiten den Pflanzenölen sehr nahe stehen.

Erkenntnis der Natur der Fette und Spaltung derselben.

Aber in diesen wenigen Sätzen ist doch der Fortschritt zweier Jahrtausende auf dem Gebiete der Fettindustrie ziemlich erschöpfend gekennzeichnet. Erst die von der neu begründeten Chemie geschaffenen Forschungsmethoden konnten es bewirken, daß in der kurzen Spanne von zwei Jahrzehnten eine vollständige Umwälzung in den Methoden einer solchen ehrwürdigen menschlichen Gewerbstätigkeit zustande kam. Es war der französische Chemiker Chevreul, der etwa im Jahre 1811 begann, sich mit dem Studium der Verseifung der Fette zu beschäftigen. Er erkannte die Natur derselben als Ester einer Reihe von Säuren, welche in nächster Beziehung zu den in ihren Eigenschaften so ganz verschiedenen Anfangsgliedern dieser Reihe, zur Ameisensäure und Essigsäure stehen. Er fand auch in den Unterlaugen der Seifenfabriken den in diesen Estern enthaltenen Alkohol, das Glycerin, dessen Entdeckung allerdings schon früher dem Scharfsinn eines Scheele geglückt war.

Die aus Chevreuls Untersuchung der Fette hervorgegangene Befruchtung der chemischen Wissenschaft ist nicht zu unterschätzen, von ihr soll aber hier nicht die Rede sein. Technisch war die Umgestaltung von der größten Wichtigkeit, welche die Arbeitsmethoden eines uralten Gewerbes unter dem

Einfluß dieser neuen Erkenntnis erfahren konnten. Die Darstellungsweise der Seifen wurde verbessert und vereinfacht, die außerordentliche technische Bedeutung des Glycerins erkannt und seine fabrikmäßige Gewinnung unternommen, es wurden neue Methoden der Verseifung der Fette ausgearbeitet, bei welchen die Verwendung von alkalischen Laugen nicht mehr erforderlich war und die infolgedessen gestatteten, die in den Fetten enthaltenen Säuren im freien Zustande zu gewinnen. Diese Säuren ließen sich trennen in die flüssige Ölsäure und die feste Stearin- und Palmitinsäure, und das Gemisch dieser beiden letzteren erwies sich als ein Material zur Herstellung von Kerzen, welches dem für diesen Zweck früher benutzten Talg an Güte, dem Wachs und Walrat an Billigkeit weit überlegen war. Die Mitarbeiter und Assistenten Chevreuls zogen hinaus in alle Länder und wurden die Pioniere dieser neugeborenen, vielseitigen Fettindustrie, die mit der alten kaum noch irgend welche Ähnlichkeit besaß und die Grundlage alles weiteren Erfolges auf diesem Gebiete geworden ist.

Stearinindustrie und Glyceringewinnung.

Wie die reine Wissenschaft bei ihrem ersten Vorstoß ins Reich der organischen Chemie sich hauptsächlich damit befaßt hatte, eine große Zahl der in den Lebewesen enthaltenen Substanzen im reinen Zustande zu isolieren und ihre Eigenschaften genauer zu untersuchen, so warf sich auch die organisch-chemische Technik zunächst auf Bestrebungen ähnlicher Art. Sie hatte dazu um so mehr Veranlassung, als sie selbst größtenteils nach und nach aus dem Betriebe der Apotheken hervorgewachsen war. Diese hatten von jeher Kräuter der verschiedensten Art gesammelt und angebaut, welche getrocknet und in verschiedenartiger Zubereitung zu Heilzwecken benutzt wurden, wie das ja auch heute noch geschieht. Erst im Mittelalter waren, veranlaßt durch die Arbeiten der Iatrochemiker, manche Metallpräparate in den Bestand der damaligen Pharmakologie mit aufgenommen worden. Nachdem nun der große Chemiker Scheele, der ja selbst Apotheker war, im Verlaufe seiner Arbeiten in komplexen Drogen verschiedener Art die Milchsäure, Harnsäure, Blausäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Apfelsäure und Gallussäure entdeckt und sie im reinen Zustande isoliert hatte, nachdem eine ganze Reihe namentlich deutscher und französischer Chemiker sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und den Nachweis erbracht hatten, daß die spezifischen Wirkungen der Drogen auf bestimmte in ihnen enthaltene chemische Substanzen zurückzuführen sind, lag es nahe, die gewonnene Erkenntnis auszubeuten und auf solche Weise zu Heilmitteln zu gelangen, welche die Wirkung der Drogen verstärkt und dabei genau dosierbar erreichen ließen. Unter den auf solche Weise entstandenen neuen Industriezweigen mag vor allem die fabrikmäßige Herstellung der Pflanzenalkaloide hervorgehoben werden, welche insofern einen sehr großen Fortschritt bedeutete, als bei der Verabreichung dieser schon in kleinsten Mengen ungemein heftig wirkenden Substanzen in der nicht genau meßbaren Form von Drogen der Möglichkeit von Vergiftungen Tür und Tor geöffnet war. Bei der Durcharbeitung der Fabrikation solcher Alkaloide, namentlich derjenigen der Chinarinde und des Opiums, stellte es sich heraus, daß die Drogen sehr häufig nicht nur ein wirksames Prinzip, sondern ein Gemisch mehrerer derselben

Organische Präparate.

Industrie der Pflanzenalkaloide und pharmaceutischen Produkte.

enthielten, für welche nach und nach zweckmäßige Trennungsmethoden aufgefunden wurden. In der Kleinarbeit des Laboratoriums hätte dies nie so vollständig geschehen können, wie im fabrikatorischen Betriebe; so läßt sich denn sagen, daß schon diese Industrie den Dank, den sie der Wissenschaft für die empfangene Anregung schuldete, durch reichliche Lieferung von neuem Forschungsmaterial gewissenhaft abgetragen hat.

Befruchtung empirischer Industrieen durch die Ergebnisse der Forschung.

Aber auch solche Industriezweige, bei denen es nicht so sehr auf die Herstellung gewisser Verbindungen in Substanz, als auf die Ausnutzung chemischer Vorgänge bei der Verarbeitung verschiedener Rohmaterialien ankommt, haben nicht geringen Nutzen von dem Lichte gezogen, mit welchem die aufstrebende chemische Forschung das geheimnisvolle Dunkel des Wesens der Materie durchdrang. Auch hier waren es in erster Linie alte, in der Empirie früherer Jahrhunderte erstarrte Gewerbszweige, welche durch die verständige und zielbewußte Anwendung der Ergebnisse der Forschung einer vollständigen Umgestaltung und Wiedergeburt entgegengeführt wurden.

Textilindustrie.

Ganz besonders deutlich zeigt sich dies in der Textilindustrie, welche wie so manche andere, die sich mit der Herstellung der dringendsten Lebensbedürfnisse des Menschen befaßt, auf ein hohes Alter zurückblickt. Die verschiedenen Methoden des Bleichens, Färbens und Druckens, über welche schon das Mittelalter verfügte, waren an sich nicht schlecht und zum Teil so eigenartig, daß sie heute noch nicht aufgehört haben, wissenschaftliches Interesse zu besitzen. Alle diese Methoden waren das Endergebnis eines über Jahrhunderte ausgedehnten Pröbelns ganzer Generationen von Handwerkern, und die Mühe, welche auf ihre Auffindung verwendet worden war, läßt sich kaum berechnen oder schätzen. Hier bot sich ein weites Feld, um das Alte zu verbessern und wertvolles Neues hinzuzufügen.

Bleicherei.

Die Bleicherei der Pflanzenfasern konnte sich das neuentdeckte Chlor, diejenige der Tierfasern die Wirkung der schwefligen Säure zu Nutzen machen. Es galt ferner, für die Baumwolle, welche zwar schon das Altertum gekannt hatte, die aber bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts hinein im fertig versponnenen und verwobenen Zustande nach Europa gelangte, geeignete Arbeitsmethoden herauszufinden, nachdem durch die Aufnahme des Importes und der Verspinnung von Rohbaumwolle zuerst in England und später auf dem Kontinent eine rasch emporblühende Baumwollindustrie begründet worden war. In der

Färberei.

Färberei der Fasern wurden mancherlei Reaktionen aus dem Gebiete der anorganischen Chemie, bei welchen intensiv gefärbte unlösliche Niederschläge entstehen, zu sehr brauchbaren Färbeprozessen ausgestaltet. Die rohen und höchst komplizierten, zeit- und arbeitraubenden und dabei doch noch nicht vollkommenen Methoden der Beizung der Fasern wurden auf Grund der Ergebnisse der chemischen Forschung vereinfacht und dabei zuverlässig und sicher gestaltet. Die Wirkungen des Chlorkalks und der neu entdeckten organischen

Druckerei, Ätzverfahren.

Säuren wurden zu einer Ätzmethode kombiniert, durch die das unvergleichlich echte Türkischrot auf Baumwollgeweben mit weißen und bunten Zeichnungen dekoriert werden konnte. Die Methode der Türkischrotfärberei selbst

war damals eben erst ein Gemeingut der Färber Europas geworden, nachdem die für die Entwicklung der Industrie stets besorgte französische Regierung das Geheimnis seiner Herstellung unter großen Opfern in Adrianopel erworben und dann zu allgemeinem Gebrauch veröffentlicht hatte. Das Verfahren zur Erzeugung dieses schönen und echten Scharlachrot auf Baumwolle hat ein volles Jahrhundert lang unausgesetzt zahlreiche Chemiker zu wissenschaftlichen Forschungen angeregt, deren Resultate nicht nur der Rotfärberei zugute gekommen sind, sondern auch auf andere Verfahren der Färberei und des Zeugdruckes zurückgewirkt haben.

Natürliche Farbdroguen und ihre wirksamen Prinzipien.

In der Färberei bediente man sich der aus alter Zeit bekannten Drogen, des Krapps, der Cochenille, des Indigos, Waids, der zahlreichen verschiedenen Farbhölzer, der Gelbbeeren und des Waus, zu denen nach und nach einige neu importierte Erzeugnisse fremder Länder hinzukamen. Aber auch diese Drogen wurden nicht mehr angewandt, ohne daß man sich Rechenschaft von den wirksamen Prinzipien gab, welche dieselben enthielten. Nach und nach begannen sogar die schüchternen Versuche einer chemischen Umgestaltung dessen, was die Natur uns so willig gewährte. So wurden aus dem Indigo durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure die verschiedenen Arten des Indigokarmins hergestellt, aus der Cochenille der Cochenillekarmin zubereitet, der sich freilich als Aquarellfarbe wichtiger erwies, als für die Zwecke der Färberei. Schließlich versuchte man auch dem Krapp mit Hilfe der beim Indigo so bewährten Schwefelsäure neue Seiten abzugewinnen und gelangte so, indem durch die Säure die nicht färbenden Bestandteile der Droge zerstört und gelöst wurden, zu den konzentrierten Formen der sogenannten Krapp-Präparate, zu der Garancine, dem Garanceux, den Krappblumen und dem Krappextrakt. Der Wert aller dieser und anderer Arbeiten ist hoch zu veranschlagen, weil sie bis zu einem gewissen Grade eine Vorbereitung des Färbers für das Kommen der synthetischen Farbenindustrie bildeten.

Aufblühen der technischen organischen Synthese.

Wenn die vorstehende kurze Skizze als eine genügende Charakteristik der ersten Epoche einer organisch-chemischen Gewerbstätigkeit gelten kann, so ist es nunmehr an der Zeit, uns mit der zweiten Epoche zu beschäftigen, in der die synthetische Arbeit der Forschung ihre Früchte trug. Sie konnte natürlich erst einsetzen, nachdem der Ausbau der organischen Synthese gewisse Fortschritte gemacht hatte. Wenn wir den Beginn derselben auf das Jahr 1828 zurückführen konnten, so müssen wir den Anfang der modernen organischen Technik dreißig Jahre später auf das Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ansetzen.

In der Zwischenzeit hatte die wissenschaftliche organische Chemie ganz außerordentliche Fortschritte gemacht, auf die hier nur verwiesen werden kann (vgl. Abschnitt IV), da eine auch nur oberflächliche Aufzählung des Geleisteten viel zu weit führen würde. Aber es darf nicht unerwähnt bleiben, daß in dieser Zeit namentlich unter dem Einfluß Liebigs wissenschaftliche Unterrichtslaboratorien begründet worden waren, denen außerordentlich viele junge Leute in der ausgesprochenen Absicht zuströmten, das Gelernte später

in industrieller Tätigkeit zu verwerten. Die Wissenschaft hatte das Motto: „Vitae, non scholae discimus" auf ihre Fahne geschrieben und die Gewerbe hatten eingesehen, daß derjenige, der auf ihrem Felde neue Wege suchen und weiteren Fortschritt anbahnen wollte, sich nicht darauf beschränken durfte, in einer Lehrlingszeit das Erbteil der Väter zu erwerben, um es zu besitzen, sondern daß er, unbekümmert um direkte Beziehungen zu dem von ihm vertretenen Gewerbszweig, zunächst in der Wissenschaft heimisch werden mußte, deren Prinzipien in seiner Industrie zur Anwendung kamen. So mehrte sich in allen Zweigen der chemischen Technik die Zahl derjenigen Industriellen, welche die nötigen Vorkenntnisse und vielfach auch die Begabung besaßen, als Forscher die alten empirischen Methoden zu bearbeiten und dem Besitzstand der Technik Neues hinzuzufügen. Wohl sind manche dieser mit einer wissenschaftlichen Vorbildung versehenen Gewerbetreibenden später im Drange des Erwerbslebens auf die ausgetretene Bahn der Routine zurückgekehrt, viele aber haben als echte Technologen mit voller Kenntnis und Verwertung der in keinem Industriezweig fehlenden handwerksmäßigen Gepflogenheiten doch dem wissenschaftlichen Sinn ihrer technischen Arbeit nachgespürt und die Lehren der alten Erfahrung mit neuer Erkenntnis durchgeistigt. Sie waren die Verbindungsglieder zwischen der reinen wissenschaftlichen Forschung und der aufblühenden Industrie, und ihrer Tätigkeit ist es in erster Linie zu danken, wenn die von der Wissenschaft gewonnene Erkenntnis auch für die Industrie ihre reichen Früchte trug.

Wissenschaftlich vorgebildete Hilfskräfte strömen der Industrie zu.

Die wissenschaftliche organisch-chemische Forschung des mittleren Drittels des 19. Jahrhunderts hatte sich mit Vorliebe der Bearbeitung des in einem früheren Kapitel dieses Aufsatzes charakterisierten Steinkohlenteers angenommen. In verschiedenen Laboratorien waren Bestandteile desselben isoliert, ihre Eigenschaften und Umsetzungen studiert worden. Ganz besonders war dies der Fall in dem Laboratorium A. W. Hofmanns, der schon in einem frühen Stadium seiner glänzenden Laufbahn mit Arbeiten über Teerprodukte sich beschäftigt hatte, zu deren Fortführung nach seiner Übersiedlung nach England, dem klassischen Lande der Gasindustrie, er alle Ursache hatte.

Technische Konsequenzen der Teerverarbeitung.

So sind denn auch einige der wichtigsten Errungenschaften der damals entstandenen Teer- und Farbstoffindustrie Schülern des Hofmannschen Laboratoriums zu verdanken. Mitte der fünfziger Jahre hatte Mansfield die industrielle Gewinnung des Benzols aus dem Steinkohlenteer organisiert, wobei er sein Leben einbüßte. Aber sein Werk dauerte fort, und verschiedene seiner Studiengenossen befaßten sich mit der Frage nach einer praktischen Verwertung der nunmehr leicht zugänglich gewordenen Benzolkohlenwasserstoffe. Man begann das von Mitscherlich entdeckte Nitrobenzol fabrikmäßig darzustellen und unter dem Namen „Mirbanöl" als Seifenparfüm in den Handel zu bringen. Daß das aus dem Nitrobenzol entstehende Reduktionsprodukt mit dem ursprünglich aus Indigo gewonnenen, später in geringen Mengen auch im Steinkohlenteer aufgefundenen Anilin identisch war, hatte Hofmann selbst in seiner Jugendzeit nachgewiesen. Ebenso hatte schon Runge auf die Fähigkeit

Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

dieses Körpers aufmerksam gemacht, bei manchen Reaktionen in gefärbte Verbindungen überzugehen. Seine Arbeiten waren damals vielleicht vergessen. Nicht in Anlehnung an sie, sondern durch eine uns heute wenig korrekt scheinende Schlußfolgerung gelangte man zu dem ersten Schritt auf dem Gebiete der Industrie synthetischer Farbstoffe.

Begründung der Farbenindustrie.

Das Anilin war eine organische Stickstoffbase, und solche bezeichnete man in jener Zeit als Alkaloide. Das wichtigste Pflanzenalkaloid war damals und ist wohl heute noch das Chinin. W. H. Perkin, damals ein noch jugendlicher Schüler Hofmanns, faßte den schülerhaft kühnen Gedanken, das Chinin aus dem Anilin herzustellen, indem er dasselbe einer energischen Oxydation unterwarf. Die Synthese des Chinins ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, und wir wissen längst, daß dasselbe mit dem Anilin nicht das Geringste zu tun hat. So erhielt denn auch Perkin bei seinen Versuchen an Stelle der erhofften weißen Kristalle von Chinin eine höchst unerquickliche dunkle Schmiere. Aber das, was er als Schüler begonnen hatte, wußte er als Meister zu Ende zu führen. Mit bewunderungswürdigem Geschick isolierte er aus seinem Reaktionsprodukt einen schönen violetten Farbstoff, dessen Fabrikation er sofort unternahm und den er unter dem Namen „Mauve" in den Handel brachte.

Mauvein.

Teerfarbstoffe.

In den Tagen der ersten Entwicklung der organischen Chemie, als man noch an die Lebenskraft als an ein unumstößliches Dogma glaubte, hatte man stets die Entstehung der Farbstoffe in der Natur als die höchste und vollendetste Äußerung dieser Lebenskraft angesehen. Ein Rest dieser Anschauung war auch in den Tagen der beginnenden synthetischen Arbeit als Überzeugung von dem außerordentlich komplizierten Bau der organischen Farbstoffe übrig geblieben. Wir können daher begreifen, daß das Aufsehen kein geringes war, als die Kunde sich verbreitete, daß es einem jungen Manne gelungen sei, einen Farbstoff künstlich aus dem farblosen Benzol des Steinkohlenteers herzustellen. Wie groß dieses Aufsehen war, davon können wir uns freilich heute keine Vorstellung mehr machen, denn in unserer Zeit folgen sich die Entdeckungen auf chemischem Gebiete Schlag auf Schlag, und wir haben uns längst gewöhnt, selbst sehr viel einschneidendere Neuerungen, als es die Erfindung des Mauve war, mit einer gewissen Gelassenheit hinzunehmen. Jedenfalls bewirkte der geschilderte erste Erfolg ein fieberhaftes Arbeiten in fast allen damals existierenden Laboratorien, deren Zahl freilich nicht sehr groß war. In Glasgow arbeitete damals ein ebenfalls noch sehr junger Chemiker, Greville Williams, dessen Namen als Pionier ich später nochmals werde erwähnen müssen, über die Chinolinbasen, welche durch Zersetzung des in der Chinarinde enthaltenen Cinchonins erhalten werden und somit zu dem Chinin in der allernächsten Beziehung stehen. Ihm gelang ganz kurze Zeit nach Perkins Entdeckung die Herstellung eines blauen Farbstoffes aus diesen Basen, welcher den Namen „Cyanin" erhielt und dessen Fabrikation von Perkin, der sich mit Williams verbündete, ebenfalls aufgenommen wurde. Es mag hier sogleich gesagt werden, daß die Bedeutung, welche das Mauve sowohl wie das Cyanin in der Folgezeit erlangt haben, nicht allzu hoch veranschlagt werden darf.

Cyanin.

Desto wichtiger war eine Erfindung, welche in dem Laboratorium der Seidenfärberei von Renard in Lyon durch den jungen Chemiker Verguin gemacht wurde. Dieser fand, daß das Anilin bei Oxydationsversuchen, welche er in etwas anderer Weise anstellte als Perkin, einen prächtigen roten Farbstoff lieferte, der in Erinnerung an die Nuance der damals in der Gärtnerei neu eingeführten Blume Fuchsia und gleichzeitig in einer Hindeutung auf den Namen des Besitzers der Fabrik, in welcher die Entdeckung stattgefunden hatte, den Namen „Fuchsin" erhielt. Dieser Farbstoff war es, der das Produkt eines technischen Großbetriebes werden und den eigentlichen Ausgangspunkt der Industrie der künstlichen Farbstoffe bilden sollte. Zu seiner Fabrikation wurde eine nach damaligen Begriffen außerordentlich bedeutende Aktiengesellschaft „La Fuchsine" gegründet, deren großer Erfolg nicht nur auf die sofort in großem Maßstabe in die Wege geleitete Fabrikation des neuen Farbstoffs, sondern namentlich auch darauf zurückzuführen ist, daß an dem Fuchsin die Fähigkeit entdeckt wurde, in eine ganze Reihe von anderen Farbstoffen sich umwandeln zu lassen. Die Gesellschaft „La Fuchsine" blieb nicht lange im Alleinbesitz der Verguinschen Erfindung. In England wurde durch Simpson, Maule und Nicholson, auch Schüler A. W. Hofmanns, eine Fabrik gegründet, welche ebenfalls durch Oxydation des Anilins, aber nach wiederum anderer Methode das „Magenta" darstellte, einen Farbstoff, dessen Verschiedenheit vom Fuchsin zunächst behauptet wurde, der aber in Wirklichkeit mit demselben identisch war. Auch in der Schweiz entstanden Fabriken der neuen Produkte; eine lange Reihe von Patentprozessen war die Folge, welche damals wohl niemandem zum Vorteil gereichten, aber durch Enthüllung zahlreicher von den Fabriken zunächst ängstlich gehüteter Geheimnisse namentlich der wissenschaftlichen Durchforschung des neu erschlossenen Gebietes Vorschub leisteten. A. W. Hofmann selbst nahm sich der neuen Industrie auf das tatkräftigste an und förderte namentlich die wissenschaftliche Seite derselben, indem er die neu auftauchenden Farbstoffe einer weitgehenden Untersuchung unterwarf, wobei es ihm gelang, seinerseits neue Farbstoffe herzustellen, die der jungen Industrie zugute kamen.

Fuchsin und die älteren Anilinfarbstoffe.

Es wäre unmöglich, die nunmehr mit außerordentlicher Schnelligkeit sich vollziehende Ausbildung dieser Industrie in ihren Einzelheiten zu schildern. Diese Ausbildung vollzog sich zunächst in einer Verbesserung der Darstellungsmethoden der Ausgangsmaterialien und auch der Farbstoffe selbst, welche von der gesamten Färberei mit der größten Begeisterung aufgegriffen worden waren, so daß die immer zahlreicher werdenden und nun namentlich auch in Deutschland aufblühenden Fabriken der Nachfrage gar nicht genügen konnten. Die Preise, welche damals für diese Farbstoffe bezahlt wurden, erscheinen heute phantastisch und ließen der jungen Industrie trotz ihrer nach heutigen Begriffen wenig rationellen Arbeit einen Nutzen, wie man ihn auf anderen Gebieten der Technik nicht zu erzielen gewohnt war.

In wissenschaftlicher Hinsicht blieben die damaligen Anilinfarbstoffe trotz der bedeutsamen Forschungen A. W. Hofmanns und anderer,

die sich im Verlaufe der Zeit ihm beigesellt hatten, immer noch ziemlich rätselhaft. Daher konnten auch die eifrig weitergeführten Versuche zur Auffindung neuer Farbstoffe kaum einen anderen Charakter annehmen, als den der Einwirkung aller möglichen Reagentien auf alle möglichen Rohmaterialien, von denen immer wieder neue aus dem Steinkohlenteer hergestellt wurden. Die altgewohnte Empirie spielte immer noch eine große Rolle in der Chemie der Farbstoffe, und wenn auch mit ihr das Zeitalter der technischen Synthese angebrochen war, so war es doch eine Synthese auf empirischer Grundlage, welche damals so eifrig gepflegt wurde.

Synthese auf empirischer Grundlage.

Der erste Anstoß zu einer Änderung dieser Sachlage kam, wie es so oft geschieht, aus dem Lager der reinen wissenschaftlichen Forschung.

Einfluß der Benzoltheorie.

Im Beginn der sechziger Jahre hatten unsere Anschauungen über das Wesen der organischen Verbindungen überhaupt und namentlich derjenigen der aromatischen Reihe eine ganz neue Form dadurch angenommen, daß August Kekulé mit der Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms und der aus ihr abgeleiteten Benzoltheorie hervorgetreten war. Die Tragweite dieser genialen Schöpfungen ist heute noch unberechenbar, aber von Anfang an hatten sie die Folge, daß nunmehr der Chemiker den Kohlenstoffverbindungen als einer Form der Materie gegenübertrat, von der er nicht mehr bloß die quantitative Zusammensetzung aus ihren Elementarbestandteilen kannte, sondern in deren intramolekularen Aufbau er einen gewissen Einblick gewonnen hatte. Die „Strukturchemie" war geschaffen worden, und es erschien möglich, das Molekül jedes einzelnen Körpers in seiner Konfiguration zu betrachten und die Wirkungen der Lagerung der Atome zueinander auf die Eigenschaften der Körper zu erwägen. Mit Problemen solcher Art beschäftigte sich die damalige neue Schule der Chemiker, und es war einer der geistvollsten Vertreter dieser neuen Schule, Adolf Baeyer, der sich die Aufgabe gestellt hatte, die Konstitution desjenigen Körpers zu ergründen, der immer noch trotz aller Neuerwerbungen der wichtigste Farbstoff geblieben war, des Indigos.

Erkenntnis der Konstitution natürlicher Farbstoffe.

Dieses Ziel sollte der große Meister erst viele Jahre später erreichen. Aber einstweilen sammelte er um sich eine Gruppe von jüngeren Fachgenossen, welche, wie er, weniger bestrebt waren, beliebige neue Farbstoffe zu entdecken, als vielmehr das Wesen der alten natürlichen Farbstoffe zu ergründen.

Synthese des Alizarins und Begründung der zielbewußten Synthese von Farbstoffen.

So kam es, daß zwei Schüler Baeyers, Graebe und Liebermann, die etwas eingeschlafene Bearbeitung der Krappfarbstoffe wieder aufgriffen, wobei es ihnen gelang, festzustellen, daß diese Farbstoffe und namentlich der wichtigste derselben, das Alizarin, sich von einer gemeinsamen farblosen Muttersubstanz ableiteten, welche sich als der aus dem Teer bereits bekannte Kohlenwasserstoff Anthracen erwies. Damit eröffnete sich ihnen die Möglichkeit, Versuche zu unternehmen, welche umgekehrt vom farblosen Anthracen zum Farbstoff Alizarin führten. Damit war zum ersten Male die erschöpfende Synthese eines in der Natur vorkommenden Farbstoffs gelungen, und man kann wohl sagen, daß mit dieser wichtigen Entdeckung und Erfindung ein neues Prinzip

in der Farbstoffchemie Geltung gewann, das Prinzip der zielbewußten Synthese.

Die Fabrikation des Alizarins und einer Reihe von mit ihm verwandten, in der Natur nicht vorkommenden Farbstoffen wurde von der deutschen Industrie sofort aufgenommen und mit größtem Geschick und Erfolg durchgeführt. Aber auch in England geschah dies durch Perkin, der die Bedeutung der neuen Errungenschaft sofort richtig erkannt hatte. Indessen hat gerade dieser neue Industriezweig sich im Auslande nie so recht einbürgern können, während er in Deutschland mit staunenswerter Sicherheit und Schnelligkeit emporblühte und nicht wenig dazu beigetragen hat, der deutschen Farbenindustrie ihre heutige weltbeherrschende Stellung zu sichern. Im Laufe der Zeit hat die Industrie der Anthracenfarbstoffe eine Entwicklung erfahren, welche sich ursprünglich gar nicht voraussehen ließ. Sie dauert bis auf den heutigen Tag fort und wäre nicht denkbar gewesen, wenn nicht durch die inzwischen erfolgte Einführung der Destillationskokerei die anfangs etwas knappe Produktion an Anthracen die erforderlichen großen Dimensionen angenommen hätte. Die in der Neuzeit so zahlreich auf dem Markt erscheinenden neuen Anthracenfarbstoffe haben mit den natürlichen Krappfarbstoffen, von denen diese Industrie ursprünglich ausging, nichts mehr zu tun, dagegen knüpft sich an jene ersten Produkte die denkwürdige Episode des Kampfes des künstlichen synthetischen Alizarins mit den natürlichen Krappfarbstoffen, für deren Produktion früher in Frankreich, dem Elsaß und an vielen anderen Orten weite Länderstrecken in Anspruch genommen wurden. Dieser Kampf zwischen dem Erzeugnis der Natur und der menschlichen Kunst endigte mit dem schließlichen vollkommenen Siege des synthetischen Produktes und hat sich später in ganz gleicher Weise, aber in noch größerem Umfange, zwischen dem synthetischen und dem natürlichen Indigo abgespielt.

Entstehung der Alizarinindustrie.

Kampf zwischen Krapp und künstlichem Alizarin.

Dem kühnen Gedanken einer technischen Synthese des Indigos hat die Farbenindustrie mit dem Beginn der achtziger Jahre sich zugewandt, als Baeyer die Konstitution dieses Königs der Farbstoffe endgültig enträtselt hatte und mit einigen ersten Methoden für seinen künstlichen Aufbau an die Öffentlichkeit trat. Diese ersten Erfindungen auf diesem Gebiete und viele andere, welche sich aus der nun auf allen Seiten einsetzenden eifrigen Bearbeitung des Gegenstandes ergaben, führten noch nicht zum Erfolge, und erst um die Jahrhundertwende gelang es der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche während zwanzig Jahren mit unvergleichlicher Geduld und Ausdauer das Problem weiter und weiter verfolgt hatte, mit dem künstlichen Indigo in einer Form auf dem Markt zu erscheinen, welche einen Wettbewerb mit dem Produkt des Plantagenbaues der Tropen unternehmen und siegreich durchfechten konnte. In dieser Entwicklung, die hier nur mit wenigen Worten gestreift werden kann, liegt eine Fülle der subtilsten wissenschaftlichen Forschung, der genialsten apparativen Erfindungskunst und des großartigsten wirtschaftlichen Scharfsinnes, welche zusammenwirken mußten, um den schließlichen Erfolg herbeizuführen, und zu deren erschöpfender Schilderung ein mehrbändiges Werk

Ergründung der Konstitution u. erste Synthesen des Indigos.

Technische Synthese des Indigos.

kaum hinreichen würde. Die wissenschaftliche und technische Literatur des letzten Vierteljahrhunderts enthält eine gewaltige Fülle der hier in Betracht kommenden Einzelheiten.

Erweiterte Möglichkeiten der Synthese natürlicher Farbstoffe und Konsequenzen, welche sich daraus ergeben.

Wie Alizarin und Indigo, so sind auch manche andere weniger bedeutsame unter den natürlichen Farbstoffen heute schon auf künstlichem Wege hergestellt worden. Für andere ist die Möglichkeit der künstlichen Herstellung durch die inzwischen gelungenen Konstitutionsbestimmungen und wissenschaftlichen Synthesen ohne weiteres gegeben, und ihre Durchführung würde nicht lange auf sich warten lassen, wenn sie ein erhebliches technisches Interesse besäßen. Dies ist aber zum großen Teil nicht der Fall, und auch vom theoretischen Standpunkte aus haben derartige Synthesen nur noch ein engbegrenztes Interesse, seit nicht mehr der geringste Zweifel darüber besteht, daß zwischen den natürlichen und künstlichen Farbstoffen keinerlei prinzipielle Unterschiede obwalten, sondern daß vielmehr beide Gruppen nach gewissen Gesetzmäßigkeiten gestaltete Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind. Im Alizarin und im Indigo hat die Natur Farbstoffe geschaffen, welche eine ungewöhnliche Häufung der für eine technische Verwendung wichtigsten Eigenschaften aufweisen. Daher bildete der künstliche Aufbau gerade dieser kostbaren Farbstoffe Probleme von der größten praktischen Bedeutung, und der sich an die Lösung dieser Probleme in beiden Fällen anknüpfende Kampf zwischen Natur und Kunst mußte in seiner dramatischen Entwicklung das Interesse auch solcher Kreise erregen, die der chemischen Wissenschaft und Technik fernstanden. Aber eine Wiederholung der einzelnen Stadien einer derartigen Entwicklung zugunsten eines oder des anderen unter den weniger bedeutenden natürlichen Farbstoffen wird nie wieder in gleicher Weise die Augen der ganzen Welt auf sich ziehen können.

Wie die Abwesenheit aller prinzipiellen Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Farbstoffen heute schon eine unwiderlegliche Tatsache geworden ist, so steht es auch fest, daß die Natur bei ihrer synthetischen Arbeit nicht immer das geleistet hat, was für unsere Bedürfnisse das Vollkommenste ist. Längst haben wir gelernt, von der synthetischen Farbenindustrie eine Vervollkommnung unserer Hilfsmittel im Vergleich zu der Zeit, als wir ausschließlich auf Naturprodukte angewiesen waren, zu erwarten. Längst ist auch diese Erwartung auf das glänzendste in Erfüllung gegangen.

Gesetzmäßigkeiten in dem Zusammenhang zwischen Konstitution der Farbstoffe und ihren Eigenschaften.

Damit dies geschehen konnte, war zunächst noch eine Aufgabe zu lösen. Der Farbstoffsynthetiker, der ursprünglich nur darauf ausgegangen war, beliebige Farbstoffe zu suchen, der dann später gelernt hatte, bei seiner synthetischen Arbeit ein bestimmtes Ziel vor Augen zu haben, bedurfte noch einer gewissen Richtschnur, die ihm gestattete, auch bei dem Aufbau solcher Produkte, die aus der Natur noch nicht bekannt waren, auf das Vorhandensein bestimmter für die Verwendung günstiger Eigenschaften hinzuarbeiten. Es mußten, mit anderen Worten, die Gesetzmäßigkeiten erkannt werden, welche obwalten zwischen der durch die Synthese vorauszubestimmenden Konstitution der aufgebauten Verbindungen und den Farbstoffeigenschaften, welche dieselben besitzen sollten.

Der erste Versuch zur Feststellung dieser Gesetzmäßigkeiten ist von dem Verfasser der vorliegenden Skizze im Jahre 1875 gemacht worden. Auf Grund der damals vorliegenden Tatsachen über die Konstitution verschiedener Farbstoffe wurden die Wirkungen verschiedener Atomgruppen in den Molekülen dieser Verbindungen festgestellt und zur Ableitung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten verwendet. Es wurde nachgewiesen, daß der Färbecharakter an gewissen Atomkonstellationen haftet, welche den Namen der Chromophore erhielten. Durch den Eintritt dieser Chromophore in das Molekül aromatischer Verbindungen entstehen die Chromogene, welche nun wiederum des Eintritts der sogenannten auxochromen Gruppen bedürfen, um sich in Farbstoffe, d. h. zum Färben der kolloidalen Substanz der Faser geeignete Verbindungen zu verwandeln. Farbstofftheorie von Otto N. Witt, 1875.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die so geschaffene Wittsche Farbstofftheorie der Farbenindustrie, welche dieselbe als etwas Selbstverständliches adoptierte und für ihre Zwecke in Gebrauch nahm, große Dienste bei der Verfolgung ihrer Ziele geleistet hat. Ihre Anwendbarkeit für den beabsichtigten Zweck wurde von ihrem Urheber selbst in der Gruppe der Azofarbstoffe erforscht, deren regelmäßiger Bau, außerordentlich große Zahl (die Anzahl der technisch herstellbaren Farbstoffindividuen dieser Gruppe läßt sich auf über hundert Millionen berechnen) und Mannigfaltigkeit die weitgehendsten Möglichkeiten für die Kontrolle der abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gewährten. Einführung der Azofarbstoffe.

Durch die solchergestalt zustande gekommene Einführung der Azofarbstoffe fanden die glänzenden wissenschaftlichen Untersuchungen von Peter Griess, der in den sechziger Jahren die Diazoverbindungen entdeckt, ihre außerordentliche Reaktionsfähigkeit nachgewiesen und nach den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet hatte, ihre Nutzen bringende praktische Verwertung, welche im Laufe der Zeit einen geradezu ungeheuren Umfang angenommen hat. Die Anzahl der heute im Handel befindlichen Azofarbstoffe ist größer als die aller anderen Farbstoffe zusammengenommen, und der Wert ihrer jährlichen Produktion läßt sich in achtziffrigen Zahlen ausdrücken.

Parallel mit den soeben geschilderten Entwicklungen verlaufen die Bestrebungen der Farbenindustrie, mit Hilfe ihres so sehr verbesserten Rüstzeuges nach und nach auch Klarheit in ihre ersten durch den Zufall ihr in den Schoß gefallenen und zunächst rätselhaften Errungenschaften zu bringen. Auch dies ist heute längst geschehen; das Mauvein und Fuchsin und alle ihre Abkömmlinge sind längst ihrer Konstitution nach auf das genaueste durchforscht, und bei der Durchführung der hierzu erforderlichen Arbeiten hat sich eine Fülle neuer Farbstoffe gefunden, welche zum Teil den alten an Schönheit und Echtheit bei weitem überlegen sind. Diese ältesten Farbstoffe waren die ersten Repräsentanten der Gruppen der Triphenylmethan- und der Azinfarbstoffe, welche heute sehr zahlreich und so genau durchforscht sind, daß wir auch auf ihrem Gebiete vollkommen imstande sind, in planmäßiger Weise Moleküle von ganz bestimmten und vorher berechenbaren Eigenschaften aufzubauen. Dasselbe gilt von der Mehrzahl der anderen natürlichen Farbstoffamilien, die wir im Laufe der Jahre kennen gelernt haben. Aufklärung der Konstitution u. Weiterentwicklung der älteren Anilinfarbstoffe.

Vertiefte Anschauungen über die Eigenschaften u. Verwendungsweisen der Farbstoffe.

Nur flüchtig mag hier noch erwähnt werden, daß auch unsere Anschauungen über die Eigenschaften, deren Vorhandensein bei den Farbstoffen wir tunlichst anstreben müssen, sich im Laufe der geschilderten großartigen Entwicklung der Farbenindustrie sehr wesentlich umgestaltet haben. Für die Art und Weise, wie wir den Farbstoff auf der Faser befestigen, ist ursprünglich natürlich die in der Empirie der älteren Färbetechnik geschaffene Methodik maßgebend gewesen. Da aber die natürlichen Farbstoffe ungewöhnlich mannigfaltig sind, so verlangte eigentlich jeder Farbstoff eine besondere Art der Anwendung. Aus mehr als einem Grunde aber ist es wünschenswert, Gruppen von Farbstoffen zu besitzen, welche tunlichst gleiche Färbeeigenschaften mit größtmöglichem Wechsel in der Nuance verbinden. Die Entwicklung auf diesem Gebiete hat sich nun, wenn wir sie ohne alles Eingehen auf Einzelheiten nur in ihren großen Zügen charakterisieren wollen, in dem Sinne vollzogen, daß die bequemsten, billigsten und zuverlässigsten Färbemethoden bevorzugt und einige ausgedehnte Farbstoffgruppen geschaffen worden sind, deren einzelne Mitglieder sich in gleichartiger Weise neben- und miteinander verwenden lassen. So unterscheiden wir heute basische Farbstoffe, Beizenfarbstoffe, substantive Baumwollfarbstoffe, Küpenfarbstoffe u. a. m. Die Küpenfarbstoffe sind zweifellos die echtesten, ihre Anwendung geschieht nach einer Methode, die in ihrem Prinzip noch aus den alten Tagen der Empirie stammt und ursprünglich nur für den Indigo zur Anwendung kam. In der Besonderheit dieser Anwendungen sind gerade die wertvollen Eigenschaften der Indigofärbungen begründet. Die Methodik der Küpenfärberei ist freilich in der Neuzeit von Grund auf umgestaltet und sehr vereinfacht worden. Auch stehen uns jetzt schon mehr als fünfzig Farbstoffe zur Verfügung, welche dieser besonderen Verwendung angepaßt sind und in deren Erfindung wir die neuesten und mit die wertvollsten Errungenschaften der rastlos von Erfolg zu Erfolg fortschreitenden Farbenindustrie zu erblicken haben.

Synthese von Riechstoffen, Heilmitteln, Nährstoffen.

Daß der große Erfolg, den die synthetische Chemie auf dem Gebiete der Farbstofftechnik errang, auf dieses Gebiet nicht beschränkt bleiben würde, war vorauszusehen. Tatsächlich hat die organisch-chemische Industrie sehr frühzeitig begonnen, die Prinzipien der Synthese auch auf die Herstellung anderer nützlicher Präparate anzuwenden, was ihr um so leichter wurde, als die forschende Wissenschaft sich bei ihren auf Konstitutionsenträtselung und synthetischen Aufbau gerichteten Bestrebungen durchaus nicht auf irgend eine bestimmte Gruppe organischer Substanzen beschränkte. Ganz von selbst wurden Riechstoffe, Heilmittel und schließlich sogar Nährmittel in den Kreis dieser Arbeiten einbezogen, und sehr häufig waren die erzielten Resultate solcher Art, daß sie sich nicht allzu schwierig zur Grundlage einer Fabrikation machen ließen. So entstanden neue Zweige der synthetisch-organischen Technik, deren Entwicklung in ihren Einzelheiten zu verfolgen hier zu weit führen würde. Wie in der Farbenindustrie, so blieb auch hier zunächst manches dem Zufall überlassen, bis durch eine immer weitergehende Erforschung des ganzen Gebietes

mit immer größerer Sicherheit die Wege vorgezeichnet wurden, die wir zu gehen hatten, um zum Ziele zu gelangen.

Synthese colloidaler Körper, Harze und Gummiarten.

Das neueste Gebiet, welches Wissenschaft und Technik in gemeinsamer Arbeit in Angriff genommen haben, betrifft hochwichtige Gebrauchsstoffe, die sich durch die Abwesenheit der Kristallisationsfähigkeit und anderer für die genaue wissenschaftliche Charakterisierung chemischer Verbindungen bisher als unbedingt erforderlich betrachteter Eigenschaften auszeichnen. Es sind dies die Harze und Gummiarten. Schon ist eine Reihe von künstlichen Harzen hergestellt und auf den Markt gebracht worden, das große Problem auf diesem Gebiet aber, an dessen Lösung von den verschiedensten Seiten mit fieberhaftem Fleiß gearbeitet wird, ist die technische Synthese des Kautschuks, nach deren endgültiger Verwirklichung manche das Entbrennen eines ähnlichen Kampfes erwarten, wie wir ihn bei der Einführung des Alizarins und des Indigos erlebt haben.

Synthese des Kautschuks.

Die erste Andeutung über die Natur des Kautschuks verdanken wir dem als Entdecker des Cyanins bereits genannten englischen Forscher Greville Williams, der im Jahre 1860 durch die trockene Destillation von Kautschuk den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff Isopren darstellte. Spätere Forscher haben dann den Beweis dafür erbracht, daß der Kautschuk nichts anderes ist, als das Polymerisationsprodukt dieses Isoprens, dessen Konstitution heute ebenfalls bekannt ist. Das Problem der Kautschukgewinnung läuft also hinaus auf eine bequeme und billige Methode zur Herstellung von Isopren und auf die Erkennung der besten Mittel, durch welche dieses letztere veranlaßt werden kann, sich zu Kautschuk zu polymerisieren. Wissenschaftlich kann das Kautschukproblem als gelöst bezeichnet werden, nachdem wir heute nicht nur eine, sondern sogar mehrere Methoden kennen, sowohl um Isopren herzustellen als auch um dasselbe zu polymerisieren. Für die technische Lösung des Problems aber bleibt noch die Bewältigung der praktischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte der ganzen Frage, und hier sind wir über die allerersten Anfänge noch keineswegs hinaus. Daß mit der Zeit künstlicher Kautschuk neben dem Naturprodukt auf dem Weltmarkt erscheinen wird, ist nicht mehr zu bezweifeln, ob sich, wie seinerzeit bei Alizarin und Indigo ein Kampf des synthetischen Erzeugnisses mit dem Naturprodukt einstellen wird, ist dagegen fraglich. Der Kautschuk ist ein Produkt von ungemein großer Anwendbarkeit, dessen Verwendungsmöglichkeiten bisher bloß deshalb nicht erschöpft worden sind, weil durch den Mangel an dem erforderlichen Material die Preise desselben für viele Anwendungsweisen zu hoch blieben. Mit dem Auftreten eines Wettbewerbes zwischen dem synthetischen und Naturprodukt werden die Preise sinken, dann aber auch die Verwendungen des Kautschuks so stark zunehmen, daß auf lange Zeit hinaus Natur- und Kunstprodukt nebeneinander werden bestehen können, ohne sich in einen Vernichtungskampf einzulassen.

Aussichten derselben für die Zukunft.

Aber auch eine andere Konsequenz wird hier nicht ausbleiben, die wir noch immer bei der Aufnahme synthetischer Arbeitsmethoden durch die Technik haben beobachten können. Zu dem mit dem Naturprodukt identischen syn-

thetischen Erzeugnis werden sich andere ähnliche, aber in der Natur bis jetzt nicht vorkommende Produkte gesellen, deren Eigenschaften ihnen neue Verwendungsgebiete zuweisen. Daß ein derartiger Verlauf dieser Entwicklung sehr wahrscheinlich ist, ergibt sich schon aus dem Umstande, daß die Natur selbst durch Erzeugung solcher Kautschuk-ähnlicher Weichharze, wie sie in Guttapercha, Balata, Chikle und dergleichen vorliegen, uns eine Andeutung dafür gegeben hat, daß der Vorgang der Bildung solcher Verbindungen sich nicht auf das polymere Isopren beschränkt, sondern eine weitverbreitete Gruppenreaktion einer ganzen Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen darstellt.

Schlußwort. Im Vorstehenden ist der Versuch gemacht worden, in knappsten Umrissen einige der wichtigsten Gebiete der chemischen Technik zu skizzieren und dabei immer auf die Anregung und Hilfe hinzuweisen, welche dieselben bei ihrer Entwicklung von der rein wissenschaftlichen chemischen Forschung empfangen, die sie derselben aber auch ihrerseits gegeben haben. Gar vieles, das interessant und einer genauen Betrachtung in hohem Maße würdig gewesen wäre, hat dabei übergangen werden müssen.

Die anorganisch-chemische Großindustrie hat nur in einigen ihrer Betriebe besprochen werden können, das wichtige, durch den Umfang seiner Produktion längst auch schon zur Großindustrie gewordene Gebiet der Präparatentechnik ist völlig unerwähnt geblieben. Die für Bergbau, Verkehr und Landesverteidigung so bedeutsame Sprengstoffindustrie hat ebenfalls nicht erwähnt werden können, obwohl gerade auf ihrem Gebiete sich in eigenartiger Weise die Wechselwirkung von Wissenschaft und Technik geltend gemacht hat. Auch die Glasindustrie und Keramik, uralte menschliche Errungenschaften, haben nicht in der umgestalteten Form Besprechung finden können, welche ihnen die Neuzeit auf Grund einer wissenschaftlichen Durchforschung ihrer Arbeitsmethoden aufgeprägt hat.

Auch im Reiche der Kohlenstoffverbindungen hat der Verfasser sich auf die Auswahl einiger wenigen Kapitel beschränken müssen. Das gesamte Gebiet der Agrikulturchemie, die landwirtschaftlichen und die Gärungsgewerbe bieten eine Fülle von Beispielen für die Wechselwirkung, die hier nachgewiesen werden sollte, wenn auch der Verfasser die Schilderung dieser Gebiete, welche außerhalb seiner eigenen Betätigung liegen, nicht gerne unternommen hätte. Desto vertrauter ist ihm die Entwicklung, welche die Chemie und die Technik der Faserstoffe in ihren mannigfaltigen Verwendungen erfahren haben und deren Schilderung sich ebenfalls hier nicht einfügen ließ. Auch das in der Weltwirtschaft heute eine so wichtige Rolle spielende Erdöl, die Erforschung seiner Entstehung und die Verwertung, welche die dabei gewonnene Klarheit in der Technik der unschätzbaren Naturgabe gefunden hat, hat aus dem Plane dieses Aufsatzes ausgeschieden werden müssen.

Wenn so die Lückenhaftigkeit der vorliegenden Darstellung unumwunden anerkannt werden muß, so glaubt doch der Verfasser den Hauptzweck seiner Arbeit erreicht zu haben, welcher darin besteht, zu zeigen, wie groß der Wert

ist, den die wissenschaftliche Forschung auch für die gewerbliche Arbeit der Menschheit besitzt, andererseits aber auch den Beweis dafür zu erbringen, daß durch die nützlichen Errungenschaften, die aus den Entdeckungen der reinen Wissenschaft hervorgehen, diese letztere erst ihre höchste Weihe empfängt. Wäre die Arbeit der wissenschaftlichen Forschung ganz losgelöst von der gewerblichen Tätigkeit des Menschen, so müßte sie für alle Zeiten ein Spielzeug, eine Liebhaberei sein, welche die Kulturvölker, nachdem sie zu Wohlstand gelangt sind, sich wohl erlauben dürften, die aber keinen Anteil hätte an dem Wohl und Wehe des Einzelnen und der Gesamtheit. Dadurch, daß die Forschung in ihrem Ringen nach der Erkenntnis der Wahrheit auch die Wege zur Verbesserung der Lebensbedingungen des ganzen Volkes, zu Wohlstand und Behagen zeigt, und dann es auch nicht verschmäht, aus der täglichen gewerblichen Arbeit der Menschen neue Anregung zum Streben nach Erkenntnis zu entnehmen, wird sie erst jenes höchste Gut, als welches wir alle sie verehren.

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE

VON FR. RINNE.

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE.

Von Friedrich Rinne in Leipzig.

Einleitung. Die Wurzeln der Mineralogie erstrecken sich weit hinein in die benachbarten Felder der Chemie, Physik und Mathematik. Ein Zeichen ihres engen Verbandes mit all diesen Wissenschaften ist die häufige Gemeinschaft von Führern der Forschung: Chemiker, Physiker und Mathematiker wie Mitscherlich, Bunsen, Wöhler, van't Hoff und Roozeboom, Huygens, Brewster, Biot, Fresnel, Kundt, F. E. Neumann und Sohncke, um nur einige große Tote zu nennen, haben einen Ehrenplatz auch in der Geschichte der Mineralogie.

Und wie zwischen ihr und den genannten Wissenschaften die Grenzen verfließen, so steht sie in breitem Zusammenhange mit der Geologie; das Feld der Petrographie verbindet die beiden auf das innigste.

Für den Fortschritt unserer Wissenschaft war ihre Verknüpfung mit mancherlei Nachbardisziplinen von günstigstem Einfluß; die Mineralogie hat von ihnen viele frische Impulse empfangen. Auch heute steht sie unter dem Zeichen starker von außen kommender Anregungen, und zwar insbesondere derer, die in so reichem Maße von der physikalischen Chemie ausgehen.

Eine Folge ihrer Vielseitigkeit ist es, daß die Darlegung des Wesens der mineralogischen Wissenschaft beträchtlich von der Auffassung des Verfassers abhängt. Um daher die Tendenz der Betrachtungen, die dem Leser dieses kleinen Werkes dargeboten werden, gleich anfangs klarzulegen, sei bemerkt, daß es mir vor allem daran lag, zu zeigen, nach welchen allgemeinen Gesichtspunkten die mineralogische Forschung sich gegenwärtig gestaltet und mit Hilfe welcher Methoden ihre Erweiterung und Vertiefung sich vollzieht.

Natürlich fußt die Mineralogie von heute auf dem Alten, und in dankbarer Anerkennung soll im Gange der Erörterungen stets der Großtaten einst führender Forscher gedacht werden. Eine weit zurückgreifende zeitlich geordnete Darlegung der Verhältnisse schien mir indes im vorliegenden Fall nicht angebracht, bei dem es sich um den kurzen Überblick über eine Wissenschaft handelt, die im raschen Laufe von nicht viel mehr als hundert Jahren erblüht ist, und bei deren Entwicklung die Teilgebiete innig miteinander verwoben sind.

Einführende Betrachtungen.

Aufgaben der Mineralogie.

I. Das mineralische Reich und seine Erforschung. Von den Schalen unseres Erdballs, wie sie in erster Unterscheidung als luftige Atmosphäre, als ozeanische Hydrosphäre sowie als der steinerne Boden der Lithosphäre

sich darstellen, ist letztere die eigentliche Domäne der Mineralogie. Das feste Material des Erdgebäudes also hat der Mineraloge in seinem Wesen zu ergründen.

Doch es stellt sich bald heraus, daß hier keine bestimmten wissenschaftlichen Grenzen innegehalten werden können. Die Mineralogie kann des eifrigen Studiums der Hydrosphäre nicht entraten, die das Medium ist, in dem ein Hauptteil der Minerale sich bildet, und die mit der Lithosphäre durch ständige Wechselwirkung verknüpft ist. Das trifft auch zu für die Atmosphäre und in gewissem Maße für die vierte Zone des Erdballs, für die Biosphäre, das Reich des Organischen, das auf dem festen Untergrunde gedeiht und die Hydrosphäre und Atmosphäre gewissermaßen durchstäubt. Helfen doch mineralisch gewordene Reste dieser Zone, die kalkigen, kieseligen und kohligen Biolithe, in gewaltiger Beteiligung am Ganzen den steinernen Leib der Erde aufbauen.

Natürlich ist es nicht nur die frei vorliegende Außenzone der Lithosphäre, die als mineralisches Material in Betracht kommt; Bergbau und Bohrungen liefern Proben aus größerem Abstande von der Erdoberfläche, und Schlußfolgerungen führen den mineralogischen Gedankengang zu Betrachtungen über die Art der Tiefenmaterialien, die ja die Hauptmasse unseres Sternes bilden. Hochwillkommen an sich und als Vergleichsgegenstände mit den Erdstoffen sind schließlich die außerirdischen Mineralien, die als Meteoriten sich mit der Erde vereinten.

So ist denn in der Tat das Forschungsgebiet der Mineralogie ein außerordentlich großes: ihren Anhängern gilt es, das mineralische Wesen der ganzen festen Erdkruste für sich und in seiner Beziehung zur Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und zum Erdinneren zu ergründen.

Die unendliche Fülle von Arbeit, die solch eine Aufgabe mit sich bringt, läßt sich am ehesten nach den Eigenschaften des Materials gliedern in Studien mathematisch-geometrischer Art, die Bezug nehmen auf die morphologischen Verhältnisse, weiter in solche wesentlich physikalischer und in die chemischer Natur. Dazu tritt die Erforschung der Vergesellschaftung der Mineralien zu größeren Verbänden, zu Lagerstätten und Gesteinen. Das gibt zusammen eine Fülle wertvoller Daten. Ihr Hauptinteresse erhalten sie aber erst durch Verfolgung des Gedankens, daß nichts besser hilft, das Wesen eines Dinges zu erkennen, als die Erkundung seiner Entstehungsgeschichte. Aus der Einengung, wie sie eine rein beschreibende Naturwissenschaft mit sich bringen würde, haben die Jünger der Mineralogie immer gern hinausgestrebt in dem Bemühen, durch Betrachtungen über die Genesis der mineralischen Stoffe die Auffassungen zu weiten. In dem Sinne wird die heutige mineralogische Wissenschaft sehr wesentlich durch die Anwendung der physikalischen Chemie gefördert; sie hat mit erfreulicher Rücksichtslosigkeit manche verschwommenen falschen Vorstellungen verjagt, die früher gerade bei Erwägungen über die Bildung der Mineralien unterliefen, und hat exakte Begriffe über die Entstehungsbedingungen der Stoffe an ihre Stelle gesetzt.

Mehr in den Hintergrund getreten sind in neuerer Zeit Erörterungen über die Prinzipien der Klassifikation. Das ist wohlverständlich im Hinblick

auf die bislang verhältnismäßig geringe Bedeutung der Systematik für die Erkenntnis des Wesens der Mineralien. Es fehlt ja hier das in der Zoologie und in der Botanik fundamental wichtige Moment der Verknüpfung der Objekte durch entwicklungsgeschichtliche Beziehungen. In der Hinsicht ist das Mineralreich starr konservativ. Der erste auf der Erde entstandene Feldspat war in seinem allgemeinen Wesen gleich dem heutigen und gleich dem, der in fernster Zukunft sich bilden mag. Um so wichtiger und voll Interesse sind die Untersuchungen über die Gesetze des Zusammenvorkommens insbesondere auf dem Felde der zur Petrographie überleitenden Teile der Mineralogie.

Schließlich ist auf den sehr erfreulichen Umstand im Charakter unserer Wissenschaft hinzuweisen, daß vom Beginne der Forschungen im Reiche des Kristallinen an, seit Huygens und Haüy bis heute, gewissermaßen eine Philosophie der Kristallographie ihre eifrigen Bekenner gefunden hat, die es in immer neuem Bemühen versucht haben, durch Erwägungen über den molekularen Aufbau der Kristalle das Wesen der regelmäßig gefügten anorganischen Stoffe zu erklären. Ganz kürzlich ist dies Feld der Forschung auch dem Experiment zugängig geworden.

Zweifaches Wesen der Mineralien.

II. Das Wesen kristalliner Materie. Beim Studium der Mineralien zeigt sich ein Dualismus ihrer allgemeinen Art; er wird durch die Namen kristalliner und amorpher Zustand herausgehoben. Für den einen sei der Quarz, für den anderen der Opal als Beispiel hingestellt. Wir stehen somit der Aufgabe gegenüber, das Wesen dieses Gegensatzes zu erhellen.

In Figur 1 tritt dem Beschauer ein Quarz als Bergkristall entgegen, als Einzelwesen von der übrigen Welt abgeschlossen, umkleidet von regelmäßig-flächig-kantig-eckiger, nach außen konvexer Gestalt und durch sie gekennzeichnet.

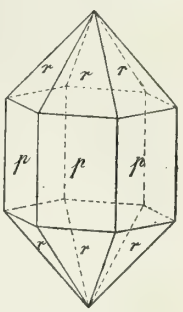


Fig. 1.
Quarzkristall.

So charakteristisch diese äußere Form für das kristalline Material Quarz erscheint, so begreift sie doch nicht das ganze Wesen des Gebildes. Der Ausdruck großer Regelmäßigkeit, wie er sich in der Kristallform offenbart, mag fehlen und doch hört das Material nicht auf kristalliner Art zu sein; der kristalline Zustand kann sich durch Kristallgestalt ausdrücken, er braucht es aber nicht. Würde man z. B. den Bergkristall in kleine unregelmäßige Stücke zerstampfen, so bliebe doch jedes Teilchen kristallin. Häufig genug entbehren ja auch natürliche kristalline Stoffe des schönen Flächenschmuckes, so der Quarz und der Feldspat im Granit; kaum angedeutet ist er beim Glimmer dieses Gesteins, dem häufigsten dritten Stoffe im granitischen Mineralaggregate, und doch hat man es bei allen dreien mit kristalliner Materie zu tun. Andererseits hätte ein in Bergkristallform geschliffenes Stück Glas oder Opal durchaus nicht die Natur eines Kristalls, so wenig wie die bekannten regelmäßigen Basaltsäulen, entgegen der Annahme des Freiberger Mineralogen G. A. Werner, Kristalle sind.

Definition des Kristallinen.

Da fragt es sich nun, was das Wesen kristalliner Materie sei. Am ehesten wohl läßt es sich in folgenden kurzen Sätzen beschreiben: der kristalline

Stoff ist homogen und besitzt gesetzmäßig mit der Richtung wechselnde Eigenschaften.

Das erste dieser Kennzeichen eines einfachen Kristalls drückt sich darin aus, daß in ihm keine Stelle vor anderen ausgezeichnet ist. Es liegen also im Kristallindividuum ganz andere Verhältnisse vor wie etwa im Pflanzen- oder Tierkörper, die sich in eine Mannigfaltigkeit von Organen aufteilen und deren feinster Aufbau aus Zellen mit Kern, Plasma und Zellhaut den geraden Gegensatz zur ganz gleichmäßigen Art der Kristalle ausmacht. In diesen trifft man, auf parallelen, gleichgerichteten Linien wandernd, keine Änderung des chemischen und physikalischen Verhaltens, wenigstens soweit die zur Verfügung stehenden Untersuchungsmittel es erkennen lassen. Im allgemeinen verschieden aber sind die Eigenschaften kristalliner Materie auf richtungsungleichen Graden.

Wechsel der Formverhältnisse mit der Richtung.

Das sagt bereits die etwaige kristallographische Form. In regelmäßiger Anordnung treten Flächen, Ecken und Kanten an ihr auf. Radien einer Kugel, die konzentrisch um den Bergkrystall gezogen sei, treffen die Kristalloberfläche nicht in überall gleichen, sondern in verschiedenartigen Punkten, wobei aber eine bestimmte Gesetzmäßigkeit sich alsbald ergibt. So bestehen sechs Kugelstrahlen, die im W nkelabstand von 60° senkrecht auf die vertikalen Flächen p des Bergkristalls der Fig. 1 stoßen und zwei Linienbüschel die sich aus je sechs regelmäßig gruppierten Loten auf den verbreitert gedachten Flächen r am Kopfe und Fuße des Kristalles zusammensetzen. In gesetzmäßiger, sprungweise mit der Richtung wechselnder Art ist also der Bergkristall durch Flächen ornamentiert.

Wechsel der physikalischen Verhältnisse mit der Richtung.

Ganz entsprechend tritt in der Spaltbarkeit eine nach bestimmten Regeln diskontinuierlich geordnete Eigenschaft bei vielen Kristallen heraus. Diese sehr merkwürdige Tatsache, daß es in Kristallgebäuden ganz bestimmte Ebenen geben kann, parallel denen sich eine Blättchenzerteilung vollziehen läßt, ist zwar nicht am Bergkristall, aber an vielen anderen kristallinen Stoffen leicht zu erläutern, so am Steinsalz, das man nach den drei Ebenen des Würfels, am Flußspat, den man nach den vier Flächenpaaren des Oktaeders spalten kann. Es gibt demnach z. B. beim Steinsalz drei gesetzmäßig, nämlich senkrecht zu den Würfelflächen orientierte Richtungen, in denen der Zusammenhalt der Teile ein Minimum besitzt; beim Flußspat deren vier. Von besonderem Interesse ist der sprungweise regelmäßige Wechsel der Kohäsionsverhältnisse beim Glimmer. Mit allergrößter Leichtigkeit läßt sich ein Blättchen des Minerals bekanntermaßen nach seiner Ebene auseinanderteilen, während Versuche, es nach Flächen schräg zu dieser Ebene zu zerspalten, negativ verlaufen. Es gelingt aber, noch andere Lösungen des Zusammenhaltens im Glimmerkristall durch die sogenannte Körnerprobe zu vollziehen. Beim kurzen, kräftigen Einschlagen einer Nadel in die Spaltfläche des Minerals bildet sich eine sechsstrahlige „Schlagfigur", die, an wechselnder Stelle hergestellt, stets gleiche Richtung der Arme zeigt. Aufs schönste tritt durch diesen Versuch heraus, daß und wie die Kohäsionsverhältnisse der in Rede stehenden Materie mit der Richtung gesetzmäßig wechseln.

Ein Rhythmus der Eigenschaften läßt sich auch hinsichtlich der Härte feststellen, die hier als Widerstand gegen Verletzungen angenommen sei. Den Bearbeitern vom Diamant ist es wohlbekannt, daß sich an dem Edelstein Würfelflächen durch Schleifen schwerer herstellen lassen als Facetten nach dem Oktaeder. Insbesondere drastisch zeigen sich mit der Richtung wechselnde Verhältnisse der Ritzbarkeit beim Disthen. Auf seiner länglichen Hauptfläche machen sich in der Hinsicht ungemein starke Gegensätze bemerkbar, derart, daß beim Ritzversuch eine parallel zur Längsrichtung des Disthens geführte stählerne Nadel kräftig eindringt, sich ihm also überlegen zeigt, daß hingegen beim Zug des Stahles quer zur Hauptrichtung ein Ritzerfolg sich nicht erzielen läßt.

Eine Anschauung der regelmäßig mit der Richtung wechselnden Eigenschaften von Kristallen kann in oft überraschender Weise mittels optischer Erscheinungen gegeben werden. Es sei zur Kennzeichnung dafür auf einen leicht anzustellenden Versuch am Epidot hingewiesen, aus dessen Kristallen sich durch Spaltung nach ihrer Längsrichtung Stäbchen herstellen lassen, die von zwei Paar parallelen Flächen begrenzt sind. Beim Gang des Tageslichtes durch das eine Flächenpaar erkennt man einen bräunlichen Farbenton, während der Durchblick durch das zweite Paar ganz anders gemischtes, nämlich grünliches Licht liefert.

Ebensoleicht läßt sich eine Verschiedenheit thermischer Eigenschaften mit der Richtung an vielen Kristallen erkennen. Recht geeignet zur Erläuterung sind dafür Spaltblättchen von Gips, die mit einer zarten Wachsschicht überzogen sind. Führt man einen Draht durch ein ihm eng angepaßtes Loch der Gipsplatte und läßt durch ihn Wärme zuströmen, so zeigt sich ihre Fortleitung im Kristall durch Schmelzen des auf seiner Oberfläche sitzenden Wachses an. Unverkennbar ist der Schmelzhof nicht kreisförmig (was gleich schnelle Fortleitung der Wärme in der Ebene der Gipsspaltfläche bedeuten würde), sondern elliptisch. Die Längsachse der Schmelzfigur entspricht der Richtung größter, die kleine Achse derjenigen kleinster Fortleitungsgeschwindigkeit der Wärme. Bei Versuchen an verschiedenen Stellen der Platte erweist sich die Längs- und Querrichtung der Schmelzhöfe parallel.

Weiter noch möge zur Erläuterung des regelmäßigen Wechsels von physikalischen Eigenschaften der Kristalle die Ungleichmäßigkeit der Wärmeausdehnung angeführt werden, die sich bei bestimmten Kristallgruppen durch feine Messungen beobachten läßt. Eine aus dem Quarz der Fig. 1 gedrehte Kugel wandelt sich beim Erwärmen um in ein Rotationssellipsoid mit Ausmaßen, die der Verschiedenheit der Ausdehnungkoeffizienten parallel und senkrecht zur Vertikalrichtung des Kristalls der Fig. 1 von $\alpha = 0{,}00000781$ und $\alpha' = 0{,}00001419$ entsprechen. Eine Kalkspatkugel mit $\alpha = 0{,}00002621$ und $\alpha' = -0{,}00000540$ andererseits würde beim Erwärmen durch Ausdehnung in Richtung der Vertikalachse des Kristalls und durch gleichzeitiges Zusammenziehen in allen Richtungen senkrecht dazu ein verlängertes Rotationsellipsoid geben, eine Epidotkugel ein dreiachsiges Ellipsoid.

Wechsel der chemischen und der Wachstums- sowie Auflösungsverhältnisse mit der Richtung.

Selbst in chemischer Hinsicht läßt sich ein gesetzmäßiger Wechsel der Eigenschaften kristalliner Materie mit der Richtung nicht verkennen. So kann man beim Kalkspat eine ungleiche Intensität der chemischen Umsetzung $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$ durch die verschiedene Menge von Kohlendioxyd nachweisen, die sich unter gleichen Umständen auf den Flächen des Minerals entwickelt. Die Angreifbarkeit des Kalkspates durch Salzsäure wechselt also mit der Richtung. Ein gleiches zeigt der Quarz. Nach O. Mügge ist die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Flußsäure bei diesem Mineral auf Platten, die horizontal aus einem Kristall der Fig. 1 herausgeschnitten sind, 150mal größer als auf solchen parallel einer Säulenfläche. Die Lösungsgeschwindigkeit von Gips in Wasser wechselt nach St. Tolloczko auf drei untersuchten Flächen im Verhältnis von 1 : 1,76 : 1,88. R. Schenck fand an Alaunkristallen, daß die Ebenen des Oktaeders, Würfels und Rhombendodekaeders bei 35° Wasser im Verhältnis 1 : 1,27 : 1,60, also in recht verschiedenem Maße, abgeben. Säuren lassen nach F. Cornu die Säulenflächen von Apophyllit noch unangegriffen wenn auf den Pyramiden und der Basis des Minerals bereits starke Zerstörung unter Ausscheidung von Kieselgallerte stattgefunden hat.

Mit dieser Richtungsverschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit hängt es zusammen, daß eine Kalkspatkugel in Salzsäure und eine Quarzkugel in Flußsäure sich nicht etwa konform verkleinern, daß sich vielmehr aus ihnen ziemlich regelmäßig mit Flächen und Kanten versehene Körper herausbilden. Entsprechend bleibt eine in angesäuertes Wasser gelegte kreisrunde Gipsscheibe beim Auflösen nicht kreisförmig, sie formt sich vielmehr zu einem rundlich-viereckigen Präparat um.

Ebensowenig behält ein Kristallsphäroid, das in ein Wachstumsmittel gelegt wird, etwa eine in übersättigte Alaunlösung gelegte Alaunkugel, seine Form; es wächst nicht durch konzentrischen gleichmäßigen Absatz zu einer größeren Kugel, sondern in regelmäßiger Art mit der Richtung sprungweise wechselnd zu einem Kristall mit ebenen Flächen und zwar zu einem Oktaeder aus, wie A. Rauber zeigte.

Deutlichst läßt sich in allen angeführten Fällen erkennen, daß die physikalischen und die chemischen Eigenschaften kristalliner Materie, soweit es die zur Verfügung stehenden Untersuchungsarten festzustellen gestatten, auf allen parallel gerichteten Graden gleich sind, daß sie aber in davon abweichenden Richtungen andere sein können.

Heteropolarität.

Es vermag sich aber auch ein ganz besonderer Fall des Wechsels der Eigenschaften mit der Richtung zu verwirklichen, und zwar sowohl geometrisch und physikalisch als auch chemisch, der nämlich, daß Richtung und Gegenrichtung im Qualitätswechsel sich ausdrücken. Gestaltlich offenbart sich das im Mangel von parallelen gleichberechtigten Gegenflächen zu Kristallflächen, was bezüglich aller Ebenen z. B. beim Tetraeder zu erkennen ist. Physikalische Analoga dieser Heteropolarität bekunden sich gelegentlich leicht hinsichtlich der bei manchen Kristallen sehr ausgeprägten Pyroelektrizität; sie zeigt sich z. B. am Turmalin, der bei Veränderung seiner Temperatur an den Enden der säulig

gestalteten Kristalle entgegengesetzt elektrisch wird. Beim Skolezit kann man entsprechende pyroelektrische Umstände nachweisen und dazu in chemischer Hinsicht ganz leicht erkennen, daß die Angriffsweise von Säuren auf bestimmten Flächen und ihren parallelen Gegenflächen verschieden ist. Es zeigt sich nämlich an einer geätzten Skolezitspaltplatte, daß ihre eine Seite mikroskopisch regelmäßige Auflösungserscheinungen (sog. Ätzfiguren) aufweist, die von denen auf der parallelen Gegenfläche völlig verschieden sind, ein Zeichen der Heteropolarität in den beiden Richtungen senkrecht zur Untersuchungsfläche: Verschiedenheiten wie, bildlich, bergauf und bergab, mit dem Wind und gegen den Wind.

Beschränkung des Eigenschaftswechsels.

Wenn es sich hiernach im Überblick des Erörterten klar heraushebt, daß die kristalline Materie mit der Richtung gesetzmäßig wechselnde Eigenschaften besitzt, so sei zur richtigen Kennzeichnung der Umstände nicht verfehlt zu bemerken, daß in der Hinsicht natürlich nicht alle Eigenschaften in Betracht kommen. Selbstverständlich fallen hier die aus, welche ihrer Natur nach keine Richtungsverschiedenheiten zeigen, wie die „skalaren" Umstände des spezifischen Gewichts und der Temperatur, deren vollständiges Kennzeichen lediglich in einem Zahlenwert liegt, im Gegensatz zu den „vektoriellen" Eigenschaften, die sich durch Zahlenwerte und einseitige Richtung bekunden. Auch möchte schon hier vermerkt werden, daß die Kristallwelt sich nach ihren vektoriellen Qualitäten in Gruppen teilen läßt, bei denen immer nur bestimmte Eigenschaften Richtungsverschiedenheiten zeigen. Über die Gesetze in dieser Hinsicht wird später die Rede sein. Bereits liegt aber dem Leser die wichtige Erfahrungstatsache klar vor, daß die Wachstums- und die Lösungsformen sowie die Spaltgestalt, also daß die geometrischen Verhältnisse der Kristalle stets Richtungsverschiedenheiten aufweisen, insofern ja bestimmte ebene Flächen die Kristall- und die Spaltform sprungweise umschließen. Dieser Umstand der Kristalle, in ihrer äußeren Form und ihren Kohäsionsverhältnissen diskontinuierlich zu wechseln, erscheint besonders charakteristisch. Über die Besonderheiten der flüssigen Kristalle in der Hinsicht soll weiterhin berichtet werden.

Abnorme Verhältnisse.

Schließlich mag betont werden, daß das Kennzeichen kristalliner Materie, auf parallelen und gleichgerichteten Graden gleiche, auf davon abweichenden andere Eigenschaften zu besitzen, in seiner Bedeutung nicht verringert wird durch den Umstand, daß gelegentlich Kristalle sich zufolge von ursprünglichen oder nachträglichen Krümmungen dieser Forderung nicht fügen. Dann handelt es sich lediglich um Abnormitäten, die unter dem Einfluß eines Zwanges entstanden sind, um Fälle, welche die Richtigkeit und Wichtigkeit der auf das Normale bezogenen Definition nicht schwerwiegend genug beeinträchtigen, daß sie aufgegeben werden müßte. Auch ist selbstverständlich, daß Homogenität kristalliner Materie nur besteht, wenn sie in allen ihren Teilen gleichmäßige Temperatur besitzt und rundum unter gleichmäßigem Drucke steht.

III. Sinnbilder des Kristallinen. Die Betrachtung der regelmäßigen äußeren Erscheinung der Kristalle führte zur Vorstellung ihres Aufbaues aus

kleinsten gesetzmäßig angeordneten Teilen. Schon Chr. Huygens (1629—1695) konstruierte sich im Verfolg dieses Gedankens aus Haufen von Sphäroiden Strukturbilder des Kalkspates, vor allem aber haben sich Haüy, Frankenheim, Bravais, Sohncke, Groth, Schönflies, Barlow, Sommerfeldt, Fedorow, Beckenkamp mit Erfolg bemüht, das Gefüge der Kristalle sinnbildlich darzustellen. Ihr Ziel war nicht nur, durch Schemata die geometrischen Verhältnisse zu symbolisieren, sondern die erdachte Tektonik des Molekelhaufens zur Grundlage von Schlußfolgerungen zu machen, möglichst bezüglich aller Eigenschaften der Kristalle: ein hohes, noch fernes Ziel.

Theorie von Haüy.

René Just Haüy (1743—1822) erkannte bei der Mannigfaltigkeit der Gestalten, die dasselbe Mineral aufweisen kann, und bei der Konstanz, die ihm bezüglich der Spaltgestalt innewohnt, in dieser einen deutlichen Hinweis auf die Architektur der Kristalle. Seine ersten Beobachtungen in der Hinsicht betrafen, wie die Huygens, den Kalkspat, der, ein Proteus im Mineralreich, in außerordentlichem Wechsel der Gestalt erscheint, bald als regelmäßige sechsseitige Tafel mit zu ihr senkrechten Randflächen, bald als Säule mit gerader Querabstumpfung, bald als Rhomboeder, bald in noch anderen verwickelteren Formen, und der dennoch, gewissermaßen durch anatomische Zerlegung, nämlich mittels der Spaltung, in lauter Rhomboeder bestimmter Abmessung zerteilt werden kann. Diese bei äußerster Zergliederung aus jeder Form des Kalkspates immer wieder sich ergebende Spaltform des Minerals sah Haüy als dessen Kerngestalt, als „molécule intégrante", an.

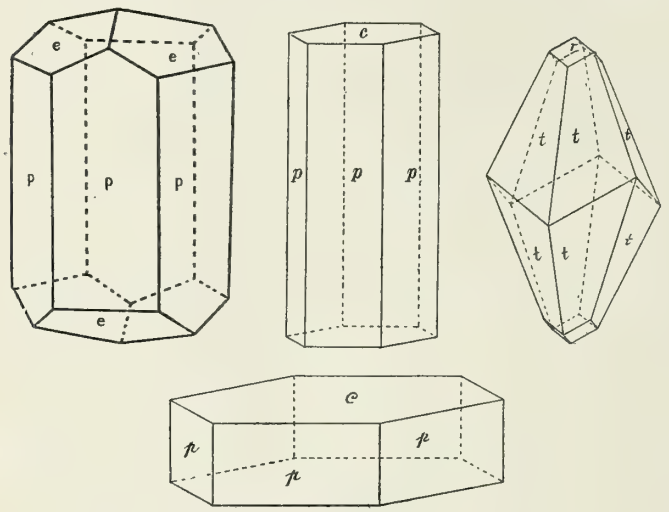


Fig. 2. Wechselnde Kristalltracht des Kalkspats.

Bei anderen Stoffen führte ihn die Spaltung auf den Würfel als Kern, bei wieder anderen auf ein Parallelepipedon mit ungleichen Seiten usw. Die ganze Mannigfaltigkeit dieser Kerngestalten ließ sich auf drei Typen, nämlich Tetraeder, dreiseitiges Prisma und Parallelepipeda zurückführen. Es kam nun darauf an, aus diesen integrierenden Gestalten die Fülle der gesetzmäßigen Kristallformen zu entwickeln. Dem scharfsinnigen Gelehrten gelang dies in höchst anschaulicher Weise durch treppenförmige Auflagerung von Kerngestaltsschichten auf einen Ausgangskern, wie es die nach Haüys Original hergestellte Figur 3 versinnbildlicht. Durch solche „Dekreszenz" konnte Haüy sich aus dem Würfel das Rhombendodekaeder ableiten, ein Skalenoeder aus Rhomboedern aufbauen und dergleichen mehr. Natürlich ist

diese Schichtung der Kristalle äußerst zart submikroskopisch fein zu denken, so daß selbst für unseren instrumentell auf das Äußerste verschärften Gesichtssinn die Treppenform der Kristallflächen verschwindet.

Mit gutem Grunde wird diese Haüysche Vorstellung, in welcher die später zu besprechenden Grundgesetze der Kristallographie bereits eingeschlossen sind, noch jetzt als ein ausgezeichnetes erstes Sinnbild des Kristallbaues geschätzt, und in vollem Recht umgibt den Namen des Abbé Haüy der Ruhm des Begründers der geometrischen Kristallographie. Zwar läßt sich nicht verkennen, daß die Hypothese der Kerngestalten ihre physikalische Grundlage bei nicht spaltenden Kristallen verliert, auch konnte die neuere Auffassung der Materie den Gedanken einer lückenlosen Raumerfüllung, wie er sich in den Haüyschen Vorstellungen verkörpert, überhaupt nicht zu Recht bestehen lassen. Schon die Zusammendrückbarkeit der festen Körper spricht dagegen. So nahm und nimmt man denn, wie bei Flüssigkeiten und Gasen, auch für die festen Stoffe schwebende Moleküle an. Bei Kristallen halten sie sich in regelmäßiger Ordnung. Die Raumgitter A. Bravais' (1811—1863) werden dem gerecht. Fig. 4 stellt ein Beispiel dar. Die Punkte des Sinnbildes kann man sich als die Zentren der Bewegung kleinster Teile denken; sie liegen einander so außerordentlich nahe, daß kein Mikroskop zulangt, die inhomogene Bauweise aufzudecken, die nach dieser Vorstellung doch insofern vorhanden ist, als Teilchen mit Zwischenräumen wechseln; im physikalischen Verhalten werden an ungestörten Kristallen weder qualitative noch quantitative Verschiedenheiten in derselben Richtung gefunden.

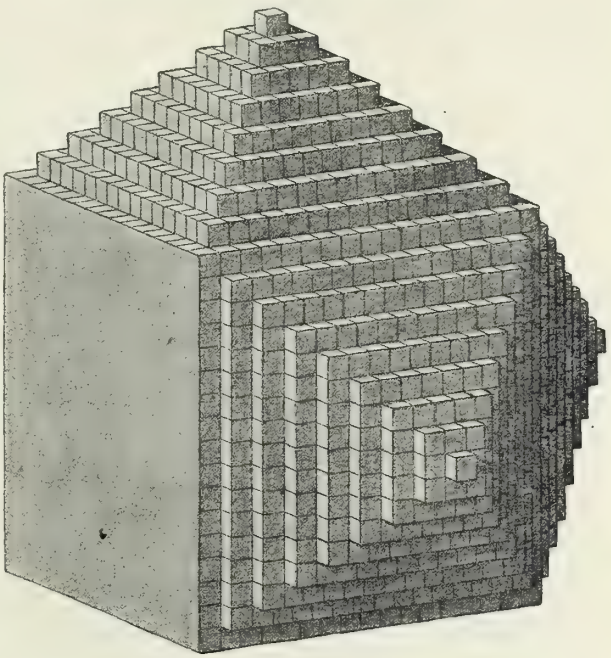


Fig. 3. Beispiel einer Haüyschen Dekreszenz.

Theorie von Bravais.

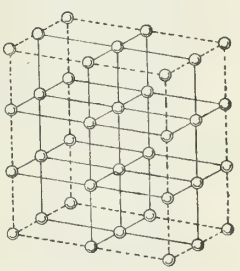


Fig. 4. Beispiel eines Bravaisschen Raumgitters.

Charakteristisch ist, daß in jedem Punkte des endlos aufgefaßten Kristallraumgitters die Verteilung der Nachbarpunkte gleich ist. Beim Fortschreiten auf einer geraden Linie (Netzlinie) wiederholen sich die angetroffenen Partikel in gleicher Periode und zwar nicht nur wenn man benachbarte Teilchen verknüpft, sondern auf beliebigen Verbindungsstrecken. Entsprechendes gilt für die Ebenen (Netzebenen), welche man durch je drei nicht auf einer Geraden

befindliche Punkte legt, und vervollständigt man solch ein Dreieck durch Verknüpfung eines der drei Punkte mit dem geeigneten vierten zu einem Parallelogramm, so erscheint die endlos gedachte Fläche der vier Punkte durch Parallelogramme gebildet, die unter sich und mit den aller parallelen Ebenen übereinstimmen. Schließlich lassen sich die Raumgitter durch Verknüpfung von Punkten auch in beliebige Parallelepipeda zerlegen, die in dem ganzen durch das Raumgitter dargestellten Körper gleich sind.

Derartige Vorstellungen kann man ersichtlich an die Sinnbilder Haüys leicht anknüpfen; es ist nur nötig, an Stelle der lückenlos aneinander gefügten Haüyschen Kerne deren Schwerpunkte zu setzen. Bereits L. A. Seeber (1824) und G. Delafosse (1843) wiesen auf solche Ummodelungen der Haüyschen Symbole der Kristallstruktur hin.

Recht interessant ist es nun, Beziehungen ausfindig zu machen zwischen dem Wesen dieser Raumgitter und der Umgrenzung der Kristalle durch ebene Flächen. Man wird ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Kristallflächen Netzebenen entsprechen und zwar wird wohl jede beliebige Netzebene als Kristallumgrenzung erscheinen können; es ist aber auch recht einleuchtend, daß im allgemeinen die Ebenen größter Netzdichte in der Hinsicht bevorzugt, also als Kristallflächen besonders häufig sein werden.

Die nähere Überlegung zeigt allerdings, daß die Verhältnisse doch wohl nicht so einfach liegen können. Das erhellt schon aus dem Wechsel der Kristallform je nach den Kristallisationsumständen des Stoffes. Kochsalz sondert sich aus seiner reinen wäßrigen Lösung in Würfeln ab, aus stark mit Harnstoff versetzter Lauge in Oktaedern. Das Gewand der Kristalle ist also beim Chlornatrium nicht konstant, obwohl die Ebenen größter Netzdichte sich mit den Lösungen doch wohl nicht verändert haben. Man müßte also zur Wahrung der erwähnten Vorstellung schon den Spielraum setzen, daß eine von den Formen sich bildet, deren Netzdichte recht groß ist; beim kubischen Raumgitter z. B. Würfel, Oktaeder oder Rhombendodekaeder.

Ein Heranziehen der beim Lösungsvorgange entstehenden Körper in die Betrachtung macht die Sachlage noch schwieriger. So findet man beim Steinsalz als Hauptwachstumsformen den Würfel und das Oktaeder, als Lösungskörper aber ganz andere Gestalten, nämlich Pyramidenwürfel und Ikositetraeder.

Mit größerer Sicherheit läßt sich ein Zusammenfallen der durch bedeutendste Netzdichte ausgezeichneten Ebenen des Bravaisschen Raumgitters mit den sich immer gleich bleibenden Spaltflächen im Kristall verteidigen; sie sind offenbar Ebenen senkrecht zu denen der Zusammenhalt der kleinsten Teile ein Minimum besitzt. In der Hinsicht ist es interessant zu sehen, daß die Flächen größter Netzdichte am weitesten von allen Parallelebenen eines Raumgitters voneinander abstehen; Netzdichte und der Abstand der Parallelebenen sind umgekehrt proportional.

Was nun die Arten der Raumgitter anlangt, so konnte A. Bravais auf Grund mathematischer Überlegungen zeigen, daß deren 14 möglich sind, die sieben Grade der Symmetrie besitzen. Diese Stufen kennzeichnen die sogenannten

Systeme der Kristallwelt: das trikline, monokline, orthotrimetrische, trigonale, tetragonale, hexagonale und isometrische, von denen später genauer die Rede sein wird. Hier ist es von Wichtigkeit zu vermerken, daß damit aber noch nicht die Mannigfaltigkeit der geometrischen Symmetrie der Kristalle erschöpft wird; denn im ganzen hat man es in der Hinsicht nicht mit sieben, sondern mit weit mehr, nämlich 32 Kristallklassen zu tun.

So war es also, um die Gesamtheit der Kristallwelt symbolisieren zu können, strukturtheoretisch nötig, die Auffassung zu weiten. Bravais versuchte dem gerecht zu werden, indem er den zum Raumgitter stets parallel angeordneten Molekeln eine gewisse Form, also eine bestimmte Symmetrie zuschrieb. Bei sieben Abteilungen würde nach ihm die Symmetrie der Molekel gleich der der ganzen Raumgitterform sein; die übrigen 25 Gruppen wären durch die nämlichen Raumgitterarten darzustellen, in denen aber Molekel mit einer Symmetrie niederer Art zu denken wären, als sie die ersten sieben Kristallklassen besitzen. Die höhere Symmetrie in der Anordnung der Raumgitterpunkte käme dann in der des Ganzen nicht mehr zur Geltung, diese würde vielmehr auf die der Molekeln heruntergedrückt.

J. Beckenkamp, der viele genaue Untersuchungen und scharfsinnige Erörterungen über den Bau von Kristallen anstellte, meint gleichfalls, daß die Schwerpunkte der Kristallmoleküle in der Symmetrieform der sieben Bravaisschen Gruppen angeordnet sind. Die Moleküle selbst besitzen nach ihm einen tiefen Symmetriegrad; sie können sich aber zwillingsmäßig vereinigen und im Rahmen einer Hauptgruppe verschiedene Symmetrien zuwege bringen.

Es ist nicht zu verkennen, daß die Bravaissche und ihr verwandte Auffassungen, wonach ein Kristall, mit V. Goldschmidt zu sprechen, ein festes System gleicher gleichgerichteter Partikel ist, den großen Vorteil der Einfachheit besitzen. Die Annahme von sieben Hauptgruppen und von diesen jeweils abzuleitenden niedriger symmetrischen Abteilungen ist gewiß nach dem Sinne vieler Kristallographen. Manche aber empfanden den Parallelismus der Molekel, den die Bravaisschen Vorstellungen vom Raumgitter im Kristallgebäude voraussetzen, als einen im allgemeinen unnötigen Zwang und hielten ihn insbesondere für unvereinbar mit einer recht wichtigen physikalischen Eigenschaft gewisser Kristalle, der Zirkularpolarisation. Es handelt sich dabei um die Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes, welches die betreffenden kristallinen Medien durchdringt, um einen Vorgang, den man am ehesten durch spiralige, also nicht parallele Anordnung der Moleküle zu erklären meint.

Theorie von Sohncke und Groth.

So hat denn L. Sohncke (1842—1897) vom ganz allgemeinen Standpunkte aus, nur unter der Voraussetzung des Chr. Wienerschen Prinzips, daß jedes Teilchen von den übrigen gleich umgeben sei, alle Strukturformen aufgesucht, bei denen die Symmetrie nur von der Anordnung der Moleküle abhängt, nicht von ihrer Form. Das Ergebnis waren 65 regelmäßige Punktsysteme, die sich im allgemeinen als ineinander gestellte Raumgitter kennzeichnen.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch diese Annahme gesetzmäßiger Ineinandergruppierung auch schraubenförmige Anordnungen zuwege gebracht werden können, bei denen sich weiterhin der bekannte Unterschied der Links- und Rechtsdrehung durch linken oder rechten Wendeltreppenaufbau leicht versinnbildlichen läßt. Andererseits erwiesen sich diese 65 Punktsysteme immer noch nicht ausreichend zur Erklärung sämtlicher 32 Kristallgruppen, so daß eine Erweiterung der ersten Sohnckeschen Ableitung nötig war. Das erwünschte Ziel wurde erreicht durch die Annahme von ineinandergestellten Punktsystemen aus Teilchen, die in den verschiedenen Punktsystemen nicht kongruent, sondern nur spiegelbildlich gleich oder chemisch verschieden sind. Von P. v. Groth, der an der Entwicklung der Sohnckeschen Ideen reichen Anteil hat, sind diese Gedanken weiter gesponnen. Die Atome selbst wurden als Erbauer ineinandergestellter regelmäßiger Punktsysteme angenommen. Bei Elementen würde es sich also nur um ein Punktsystem handeln; bei Verbindungen wären es so viele als Elemente das chemische Molekül aufbauen.

Experimentelle Untersuchungen über Kristallstrukturen.

Beim Überblick all dieser mannigfachen Vorstellungen von der Struktur kristalliner Materie drängt sich natürlich der Wunsch auf, die Natur selber durch das Experiment zu befragen und zu versuchen, von ihr Bescheid darüber zu erhalten, ob das angenommene feine Maschengefüge der Kristalle in Wirklichkeit besteht. Eine solche Anfrage wurde mit in der Tat glücklichem Erfolge durch Experimente von M. Laue, W. Friedrich und P. Knipping gestellt, die den Durchgang der so außerordentlich kleinwelligen also molekularen Verhältnissen angepaßten Röntgenstrahlen durch Kristallplatten verfolgten. Die erst kürzlich veröffentlichten Ergebnisse ihrer Versuche erscheinen von fundamentaler Bedeutung. Es zeigten sich auf photographischen Platten, die von Röntgenstrahlen nach dem Durchgange durch Kupfervitriol, Zinkblende und andere kristalline Stoffe getroffen waren, ausgezeichnet regelmäßige, mit der Richtung, in welcher das Licht die Kristalle durchsetzte, wechselnde Beugungsbilder; Fig. 5 gibt einige davon wieder. Man wird dies Ergebnis als einen neuen und recht sinnfälligen Beweis dafür ansehen können, daß die Moleküle bestehen und nicht bloße Produkte naturwissenschaftlich-philosophischer Phantasie sind. In kristallographischer Hinsicht ist höchst bedeutsam, daß die Symmetrie der Zinkblendebeugungsbilder der des betreffenden Bravaisschen Raumgitters entspricht; die niedere Symmetrie seiner hemiedrischen Klasse innerhalb der isometrischen Hauptgruppe kommt bei dem Mineral nicht zur Geltung, wohl ein Fingerzeig dafür, daß Auffassungen, wie sie Bravais und Beckenkamp entwickelt haben, am ehesten der Wirklichkeit angepaßt sind.

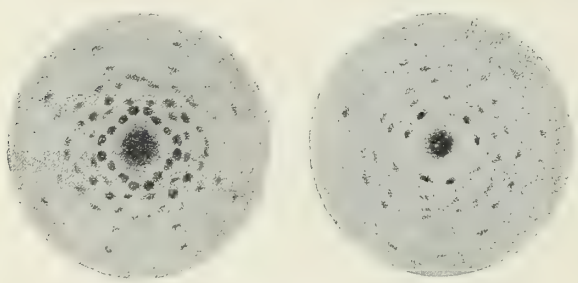


Fig. 5.

Beugungsbilder von Röntgenstrahlen, die Zinkblendeplatten durchsetzten. (Nach Friedrich und Knipping.)

Welche Kräfte den Mikrokosmos der kristallinen Körper bedingen, die also verhindern, daß die kleinsten Teile wirr durcheinander laufen, vielmehr sie in Bewegungen um bestimmte regelmäßig angeordnete Zentren bannen, das harrt als großes Rätsel noch der Beantwortung. Recht interessant ist in der Hinsicht die Ansicht Beckenkamps, der von den Atomen ausgehende Interferenz erzeugende Strahlen voraussetzt; sie sind nach ihm in den Netzlinien der Krystallstruktur stehende, so daß die kleinsten Teile in regelmäßige Gruppierung von Raumgittern gezwungen werden. Danach wäre die Kristallisation in erster Linie nicht auf statische, sondern auf kinetische Vorgänge zurückzuführen. Allerdings könnte man im Verfolg dieser Vorstellung mit V. M. Goldschmidt zu der Schlußfolgerung kommen, daß bei niedrigen Temperaturen, nämlich sobald der Wärmeinhalt eines Kristalls gleich Null geworden ist, die ordnende Strahlung verklingt und die vorher in regelmäßigste Gruppierung gebannten Molekel zu einem wirren Haufen auseinander fallen müssen, was nicht beobachtet wird; der Diamant hat nach W. Nernst im Temperaturbereich von -227^0 abwärts die spezifische Wärme Null, und dennoch bleibt sein Kristallgefüge bestehen. Dieser Einwendung begegnet Beckenkamp durch die Voraussetzung, daß die ordnende Strahlung nicht kalorischer Art sei, vielmehr eine Wellenlänge von noch viel geringerer Größenordnung besitze als das Licht, und da die als absoluter Nullpunkt bezeichnete Temperatur sich nur auf die kalorisch wirksamen Strahlen bezieht, so liege keine Veranlassung vor, einen Zerfall des Kristallgebäudes in der Nähe dieses Wärmegrades anzunehmen. Ursache der Kristallstruktur.

IV. Das Wesen amorpher Materie. Amorphe feste Körper, wie etwa Opal, haben in allen Richtungen gleiche Eigenschaften; sie sind pansymmetrisch. Daher fehlt ihnen der Schmuck regelmäßig angeordneter ebener Flächen. Ihr geometrisches Symbol ist die Kugel und wie im gestaltlichen, so gilt dies Sinnbild für die amorphen Stoffe mit der Gleichheit seiner Radien auch im physikalischen und chemischen Sinne. Es fehlen dem Opal wie allen anderen amorphen Körpern Spaltebenen. Die Geschwindigkeit des Lichtes und der Wärmeausbreitung wechseln in ihnen durchaus nicht mit der Richtung. Beim Erhitzen einer amorphen Kugel ändert sie zwar ihren Durchmesser, aber nicht ihre allgemeine Gestalt. Eine elektrische Erregung durch Temperaturänderung nach Art der Pyroelektrizität gewisser Kristalle findet bei amorphen Stoffen nie statt. Chemische Vorgänge werden bei ihnen durch die Richtung, in der sie voranschreiten, nicht beeinflußt. In Summa: amorphe Körper sind in jeder Hinsicht isotrop. Kein Eigenschaftswechsel mit der Richtung.

Es ist nicht leicht, sich von ihrem inneren Wesen eine Vorstellung zu machen. Eine Struktur nach Art der Punktsysteme kann man dem Amorphen nicht zuschreiben. Vielleicht wird seine Eigenart am besten durch den hübschen Vergleich erhellt, den W. Voigt in seiner Kristallphysik gibt: Man denke sich einen Saal mit einigen hundert ausgezeichneten Musikern, die mit tadellos gestimmten Violinen dasselbe Stück spielen, es aber — an verschiedenen Stellen begonnen haben. Dann ist der Effekt unerfreulich, wirr, ein trübes Gemisch von Tönen. Eine solche Musik machen die Moleküle im gasförmig, flüssig

und fest amorphen Zustande; sie geben nur monotone Mittelwerte. Das Kristalline hingegen läßt sich einem Orchester unter einem tüchtigen Dirigenten vergleichen. Alle Hände führen den gleichen Strich, Melodie und Rhythmus treten heraus.

Umwandlung des Kristallinen und Amorphen ineinander.

Im Sinne dieses Gleichnisses ist es von Bedeutung, daß kristalline Stoffe in amorphe übergeführt werden können, und daß die Größe individueller Freiheit, welche den Teilchen nach der Umwandlung zukommt, sich durch einen bedeutenderen Energieinhalt gegenüber dem kristallinen Zustande kennzeichnet. Die Wärmetönung des Schmelzvorganges zeigt, daß beim Vernichten der Kristallstruktur Energie verbraucht wird: ein in die Kristallmasse gestecktes Thermometer steigt beim Erwärmen des Präparats allmählich an bis zum Umwandlungspunkte der Amorphosierung, wo es trotz weiterer Wärmezufuhr stehen bleibt, zum Zeichen, daß hier ein Diskontinuitätspunkt erreicht ist und alle zugeführte Energie verzehrt wird zwecks Umwandlung des Kristallinen in Amorphes. Beim Rücklauf der Temperatur wird die gebundene Wärme wieder frei falls die Teilchen sich zu Kristallen zusammenfinden. Ist das zufolge allzu schneller Abkühlung nicht der Fall, so verbleibt dem Stoffe der Energieschatz, der beim Kristallisieren frei geworden wäre. Beim etwaigen nachträglichen Kristallinwerden kommt er zum Vorschein, wie man es recht drastisch beim glasig erstarrten Natriumsilikat erläutern kann, das durch einen kleinen Anstoß, mittels Erhitzen, schnell kristallin wird und nunmehr in seiner „Kristallisationswärme" erglüht.

Beim Übergang des Kristallinen ins Amorphe werden sich alle Eigenschaften diskontinuierlich ändern. So findet man es bezüglich des Volumens und der Lichtgeschwindigkeit. Etwaige optische Anisotropie schlägt plötzlich in einfache Brechung um. Die Größe des Sprunges kann aber bei verschiedenen Qualitäten an Stärke sehr wechseln und in gewissen Eigenschaften äußerst gering sein. In der Hinsicht ist es von besonderem Interesse die Erweichung der Stoffe beim Übergang kristallin → amorph zu studieren. Zumeist ist sie recht auffallend: die Kristalle „schmelzen" beim Amorphosierungspunkte rasch d. h. die Substanz wird plötzlich flüssig, wie es z. B. Blei, Antimonglanz u. a. zeigen. Bei manchen Kristallen ist dieser Viskositätswechsel aber ganz unauffällig. So findet man es bei den Feldspaten, beim Spodumen und Quarz; die Starrheit vor und nach der Umwandlung ist bei ihnen nicht merklich verschieden. Beim Übergang ins Amorphe biegen sich nur an den Enden unterstützte Feldspatstäbchen nicht einmal durch, erst beim Erhitzen weit über den Umwandlungspunkt hinaus, also im bereits amorphen Zustande, werden sie allmählich weicher, bis schließlich Verflüssigung eintritt. Beim Siliciumdioxyd z. B. liegt der Umwandlungspunkt kristallin → amorph bei 1450°, flüssig ist das bei dieser Temperatur entstandene Glas aber erst bei etwa 1600°. Für die Bestimmung des Amorphosierungspunktes ist es demnach nicht allgemein angängig, auf die Zeichen des Erweichens sich zu verlassen. Es ist ja auch bekannt, daß manche Kristalle schon vor der Amorphosierung recht weich sind, so das reine Eisen, und fernerhin daß gewisse Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur

flüssiger sind als Wasser. Über diese und verwandte merkwürdige Umstände wird im folgenden Kapitel besonders verhandelt.

Wachsen amorpher Stoffe.

Hier, beim Vergleich des Amorphen mit dem Kristallinen, sei noch die gewiß interessante Frage beantwortet, ob ersteres mit dem letzteren die Eigenschaft des Wachsens teilt. Es ist diese bei Kristallen so leicht und in zierlichster Erscheinung unter dem Mikroskop zu beobachtende Fähigkeit dem Amorphen oft abgesprochen worden, aber gewiß ohne Grund. Mit Recht weist K. Schaum darauf hin, daß doch auch Gasblasen oder Flüssigkeitstropfen in ihren übersättigten Lösungen an Größe zunehmen und daß kein physikalisches Moment zugunsten der Annahme vorliegt, eine amorphe Substanz wie etwa Opal verhalte sich anders. Der Aggregatzustand ist für den Vorgang des Wachstums nicht von grundlegender Bedeutung. Wohl aber ist die Art des Wachstums bei Amorphen von der bei Kristallinen verschieden: sind dort alle Richtungen gleich, so tritt hier das Charakteristikum des Kristallinen, sich mit der Richtung gesetzmäßig verschieden zu verhalten, heraus.

Stufenfolge der Festigkeit von Kristallen.

V. Weiche, quellende und flüssige Kristalle. Bei der Definition des Begriffes Kristall war vom Aggregatzustande nicht die Rede. Es wurden stillschweigend „feste" Körper angenommen. Nun ist aber jedem bekannt, daß mancherlei Abstufungen der Festigkeit bei kristallinen Stoffen vorkommen, wie die Beispielsreihe Bergkristall, Steinsalz, Blei, Talk, Schmierseife (die auch aus Kristallen besteht) erkennen läßt und wie man es am selben Körper, z. B. dem Steinsalz, bei niederer und höherer Temperatur beobachten kann. Rotglühendes Steinsalz und weißglühendes reines Eisen sind schon sehr weich und dennoch kristallin; sie können sich auch bei solch hohen Temperaturen in entsprechender Weichheit in Kristallen bilden.

Quellbare Kristalle.

Manche Stoffe lassen sich durch Aufnahme von Flüssigkeit ohne Verlust der Homogenität erweichen, so die quellbaren Kristalle von Carbonmonoxyd-Hämoglobin, Eiweißkristalle und basisches Zirkonoxalat; letzteres erweicht immer mehr, je mehr Wasser aufgenommen wird, und schließlich ist es durchaus flüssig, ebenso Hämoglobin und Edestin, die im trockenen Zustande spröde und hart sind, nach der Wasseraufnahme aber zusammenbacken.

A. F. W. Schimper (1878) verdankt man eine nähere kristallographische Untersuchung der von Th. Hartig (1856) entdeckten merkwürdigen Eiweißkristalle, wie sie sich im Gewebe von Pflanzen, auch als Dotterblättchen in Eiern von Tieren finden. Es sind oft modellartig scharfkantige Gebilde. Beim Aufquellen bleiben sie ganz regelmäßig in der Form; die isometrischen unter ihnen vergrößern sich nach allen Seiten gleichmäßig, die übrigen in gesetzmäßiger Verschiedenheit mit der Richtung. So ist es z. B. bei den rhomboedrischen Kristallen von Musa Hillii die sich beim Quellvorgange in der vertikalen Richtung um das Vierfache, in der horizontalen um das Zwei- bis Dreifache verlängern. Dabei giebt es natürlich charakteristische Winkeländerungen, etwa eine Abnahme der Kantenneigungen in einer Rhomboederfläche von 90° auf 68°. Die Vorgänge sind umkehrbar, falls keine chemische Zerstörung beim Quellen statthat.

Es handelt sich ersichtlich in solchen Fällen um homogene Deformationen des Kristallgebäudes, und zwar um eine gesetzmäßige Erweiterung und ein Wiedereinschrumpfen der Molekelabstände in sehr bedeutenden Dimensionen. Gerade dieses gewaltige Maß ist es, welches den Vorgang überraschend erscheinen läßt. Qualitativ entspricht er den bekannten Gestaltsänderungen, welche jede Kristallstruktur durch Erwärmen bzw. Abkühlen oder durch molekulare Aufnahme sogenannter isomorpher Stoffe erfährt. Im übrigen brachte J. R. Katz den interessanten Nachweis, daß sich bei quellenden Kristallen bezüglich Dampfdruck, Wärmetönung und Volumkontraktion ganz ähnliche Kurven aufstellen lassen wie bei flüssigen Mischungen. Wie diese so sind die quellbaren Kristalle Lösungen. Dabei erinnern die Eiweißkristalle durch eine Schichtung aus wasserärmeren und -reicheren Schalen, sowie durch zelligen Bau innerhalb der Lagen an organische Substanzen von der Art der Stärkekörner.

Flüssige Kristalle.

Bezüglich der weichen und flüssigen Kristalle kommen vor allem Untersuchungen von O. Lehmann in Betracht, der, nachdem F. Reinitzer (1888) bereits auf das merkwürdige Verhalten des hierher gehörigen Cholesterylbenzoats aufmerksam geworden war, mit allergrößter Beharrlichkeit den wissenschaftlich in der Tat höchst lohnenden Fall der flüssigen Kristalle untersucht hat. Ein durch ihn klassisch gewordenes Beispiel ist das Ammonoleat, dessen mit verrundeten Flächen versehene Individuen äußerst weich sind, und die bei gegenseitiger Berührung, wie sich Flüssigkeitstropfen zu einer Kugel vereinigen, zu einem entsprechend größeren, spindelförmig gestalteten einheitlichen Kristall zusammenfließen. Bei solchen Zusammenballungen kommen ganz eigenartige Erscheinungen zustande, was O. Lehmann sehr anschaulich z. B. für Paraazoxybenzoesäureäthylester beschrieb. Zufolge der Aufnahme kleiner Kristalle in größere sehen die Gebilde dieser Substanz aus wie gedrechselte Säulchen, wie Puppen, Kegel und dergleichen. Wo eine Kristallspitze in der Flüssigkeit an ein Luftbläschen stößt, verbreitert sie sich unter fußartiger teilweiser Umschließung des Gasbügelchens. Mehrere solche benachbarte protuberanzenartige Kristalle können unter kugelschaliger gegenseitiger Verbindung verfließen. Es ist dieses oben mehr säulige, unten mehr kugelschalige Aussehen desselben Körpers wohl der anschaulichste Beweis dafür, daß es sich in der Tat um flüssige Kristalle handelt. Ganz ohne ebene Formen, aber nach der optischen Untersuchung dennoch kristallin ist z. B. das Paraazoxyanisol, das unter dem Einfluß der Oberflächenspannung stets Kugelform annimmt, wie es Flüssigkeiten zukommt. Es handelt sich dabei nicht um einen gleichmäßigen Kristall, sondern um einen kristallinen Stoff, der anscheinend zu Kreisschildern verbogen oder sonst regelmäßig gruppiert, die Kugeln aufbaut. Die Teilchen liegen in ihm gesetzmäßig, aber nicht parallel.

Von großem Interesse ist der von D. Vorländer näher untersuchte Umstand, daß manche zu kristalliner Flüssigkeit vereinigte Teilchen, z. B. Anisolamidoazotoluol, sich auf gläserner Unterlage mit einer bestimmten Richtung und zwar senkrecht zum Glase stellen.

Im Überblick über diese mannigfachen Verhältnisse der einschlägigen weichen, quellbaren und flüssigen Substanzen kann man O. Lehmann, R. Schenck, D. Vorländer und manchen anderen Forschern, die sich in experimentellen Spezialstudien den in Rede stehenden Gebieten gewidmet haben, in der Schlußfolgerung beipflichten, daß der kristalline Zustand nicht auf die „feste" Materie beschränkt ist. Es gibt alle Übergänge zwischen den Extremen, zwischen harten Kristallen und sehr beweglichen in sich gesetzmäßig orientierten Flüssigkeiten.

Keime.

VI. Das Kristallisieren. Kristalle bilden sich aus gasförmigen, aus flüssigen und aus festen amorphen Medien und weiterhin durch molekulare Umordnung bereits kristalliner Stoffe. Dabei handelt es sich wohl kaum je um eine momentane Wandlung des ganzen Materials, sondern um zunächst zarte, kleine Anfänge, Keime, die hier und dort mehr und mehr in dem Material entstehen und wachsen. An allen diesen Stellen wird die wirre Art der amorphen Anordnung zur regelmäßigen und zwar darf man annehmen, daß beim Entstehen der Kriställchen die ungeordnete Bewegung der Teile zufällig hier und da zwei in die kristallographisch parallele Lage zueinander brachte, in der sie nunmehr verharrten. Sie wirkten dann als Zentrum einer Kristallisation und veranlaßten andere Teilchen sich parallel zum Keime auf ihm abzusetzen. Diese Vorstellung erklärt die günstige Wirkung, die man zwecks Auslösung des Kristallisationsaktes durch Zuführung von Kristallteilchen erzielt. Etwaige Übersättigungen werden dadurch aufgehoben; oft genügen erstaunlich geringe Mengen impfender Substanz.

Kristallisationsvermögen und Kristallisationsgeschwindigkeit.

Das Vermögen spontaner Keimbildung wechselt recht sehr von Stoff zu Stoff. Bei Kristallisation aus dem Schmelzfluß heraus, kann man in der Hinsicht eine Probe durch schnelle Abkühlung machen. Dabei zeigen sich manche Substanzen außerordentlich kristallisationsfähig. So ist es nie gelungen, Metalle amorph erstarren zu lassen. Auch Chlornatrium hat eine sehr hohe Kristallisationsfähigkeit. Von Mineralien der Eruptivgesteine ist das gleiche z. B. der Fall bei Magnetit, Olivin, Hypersthen; bei anderen gelingt es leicht, durch Abschrecken ihrer Schmelze Kristallisation zu verhindern. Quarz und Kalifeldspat schließlich sind noch nicht aus ihrem Fluß kristallin erhalten worden. Das Kristallisationsvermögen ihrer reinen Schmelze ist äußerst gering.

Eingehende Untersuchungen über spontanes Kristallisationsvermögen und über Kristallisationsgeschwindigkeit wurden insbesondere von G. Tammann angestellt; speziell an Silikaten haben V. Schumoff und E. Dittler Studien in der Hinsicht gemacht. Man erkannte, daß das Kristallisationsvermögen mit der Entfernung der herrschenden Temperatur vom Schmelzpunkte zunächst zunimmt, von einem für jeden Stoff charakteristischen Wärmegrade an sich aber wieder verringert. Danach wurde es verständlich, daß ein schnelles Überschreiten des Optimum im Kristallisationsvermögen zum Amorphen führt.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit sinkt allmählich mit der Unterkühlung.

Kristallisationshöfe.

VII. Sammelkristallisation in flüssigen Medien. Die Vorstellung, welche soeben über die Kristallisationskeime gewonnen wurde, schiebt ihnen gewissermaßen eine Interessensphäre zu, aus der das Material zum weiteren Wachstum des Kristalls genommen wird. Deutliche Anzeichen dafür fand man in den sogenannten Kristallisationshöfen vor, die z. B. in gefärbten, amorph erstarrten Schmelzen als nach außen abklingende lichte Zonen um eisenreiche Kristalle herum beobachtet werden. Der Hof ist durch Diffusion der eisenhaltigen Verbindung zum Kristall und den Niederschlag auf diesen heller gefärbt als die weitere Umgebung. H. A. Miers studierte eingehend entsprechende Erscheinungen an in wäßriger Lösung wachsenden Kristallen.

Kristallisationsentmischung von Lösungen.

Es handelt sich bei solchen Kristallisationen zunächst um eine stoffliche Differenzierung in der Flüssigkeit. Der Festwerdung eines jeden Kristalls geht, wie F. Loewinson-Lessing betonte, eine Wanderung der kleinsten Teilchen im flüssigen Zustande voraus, die beim Weiterwachsen des Kristalls fortdauert. Die Stoffe begeben sich nach dem Punkte, an welchem die Übersättigung durch Kristallbildung aufgehoben wird. Dabei bilden sich je nachdem sehr viele Mittelpunkte der Kristallisation mit kleinen Höfen oder wenige mit weiteren Rekrutierungsbezirken. Im ersteren Falle ergeben sich Scharen winziger Kristalle, im letzteren weniger zahlreiche und dafür größere Individuen. Abgesehen vom Kristallisationsvermögen der Substanz, wird das von den Verhältnissen abhängen, welche die Diffusion beeinträchtigen oder fördern. Leichte innere Beweglichkeit einer Schmelze wird für die Entstehung großer Kristalle nützlich sein; doch ist bei den Kristallisationen in der Natur, insbesondere bei den Magmen, offenbar auch die Zeit ein gewaltiger Faktor gewesen. Gerade Gesteine wie Granit, Syenit, Diorit, Gabbro, bei denen man voraussetzen kann, daß sie als „Plutonite“ in der Tiefe der Erdkruste sehr langsam erkalteten, sind grobkristallin gebaut, im Gegensatz zu den als Schmelzfluß an der Erdoberfläche ergossenen Gesteinen, den „Vulkaniten“, z. B. dem Quarzporphyr und Basalt. Bei ersteren konnte sich eine Sammelkristallisation geltend machen, bei letzteren nicht oder nur in den ersten Stadien der Verfestigung. Dafür spricht der Gegensatz zwischen großen Kristallen (Einsprenglingen) und einer dichten Grundmasse. Offenbar waren die Verhältnisse der Erkaltung des Schmelzflusses anfangs der Bildung großer Individuen günstiger als später. Beim Granit oder Gabbro lag die Möglichkeit der Sammelkristallisation bis zum Schlusse der Verfestigung vor; wenn auch die Temperatur sank und den Schmelzfluß zäher machte, so geschah es doch so langsam, daß die Teilchen aus großen Rekrutierungshöfen sich versammeln und anderen älteren Ausscheidungen sich anschließen konnten. Eine Grundmasse entwickelte sich nicht.

Die Sammelkristallisation begünstigende Umstände.

Unter der Gunst der Umstände entstanden gelegentlich förmliche Riesenkorngesteine, so die Pegmatite der Granite mit oft fußgroßen Quarzen, Feldspaten und Glimmern. Möglicherweise hat bei ihnen die große Beweglichkeit einer wasserhaltigen Schmelze die Diffusion der Stoffe in der heißen Lösung wesentlich unterstützt.

Schließlich kann man sich vorstellen, daß eine solche Sammelkristallisation in geradezu geologische Dimensionen übergeht und zur Anhäufung von Scharen bestimmter Gemengteile an besonderen Stellen des erstarrenden Schmelzflusses führt, derart, daß sich im Eruptivgesteinsvorkommen z. B. eine aus kieselsäurearmen Mineralien bestehende randliche Zone und ein kieselsäurereiches Innere entwickelt. Für eine solche „Randfacies" wäre der plausible Grund anzunehmen, daß an den Grenzen zum Nebengesteine das Magma sich zuerst auf die zur Kristallausscheidung nötige Temperatur abkühlte, oder auch, daß hier durch reichliche Entgasung der Anstoß zur Kristallisation bereits gegeben war, als im Kern des Vorkommens noch keine Verfestigung stattfand.

Sammelkristallisation als Ursache der Faciesbildung von Eruptivgesteinen.

Ein Analogon solcher Kristallisationsentmischung oder, wie A. Becker den Vorgang nannte, „fraktionierten Kristallisation" hat man nach dem Verfasser in der Bildung einer Eisdecke auf der Oberfläche des Meeres. Hier an der kühlsten Stelle findet die erste Verfestigung statt und zwar der in der Lösung im großen Überschuß befindlichen Komponente H_2O als Eis. Fortgesetzt gelangen immer neue H_2O-Teile der H_2O-NaCl-usw.-Lösung an den älteren Kristallisationen zum Absatz, so daß sich eine gelegentlich wohl mehrere Meter dicke reine Eiskruste auf dem Meerwasser entwickelt.

Meereis als Facies zufolge Sammelkristallisation.

VIII. Sammelkristallisation fester Stoffe. Geeignet, die Vorstellung vom allgemeinen Wesen des Kristallisationsvorganges zu vertiefen, ist weiterhin eine von F. Rinne mit dem Namen Sammelkristallisation fester Stoffe belegte Erscheinung: unter bestimmten Umständen vereinigen sich viele kleine, zusammenliegende Kristalle, ohne sich zu verflüssigen, also in festem Zustande, zu größeren Einheiten; eine höchst merkwürdige Tatsache, daß trotz der Starrheit der Kristallformen für sie doch die Möglichkeit besteht zusammenzufließen, wie es sonst wohl Flüssigkeiten tun, sich parallel zu reihen und wenige große Kristalle aus vielen kleinen zu bilden. Bei Metallen ist die Erscheinung sehr leicht zu bekunden. Hält man z. B. ausgewalztes Blei, Zink oder Cadmium einige Stunden oder besser Tage bei erhöhter Temperatur (aber unter dem Schmelzpunkt), so kann man eine außerordentliche Vergröberung des Kornes beobachten. Feinst gebauter Stahl, Gold und Kupfer zeigen die nämliche Erscheinung nach nur einige Minuten dauerndem, sehr kräftigen Glühen. Ebenso wandelt sich dichter Kalkstein, der aus unzähligen kleinen Calcitkriställchen besteht, bei Gelbglut in einer Bombe nach F. Rinne und H. E. Boeke in ganz kurzer Zeit alsbald in gröber gebautes Material um, ein Vorgang, der gewiß auch bei der Marmorisierung von Kalkstein im Kontakthof (d. h. in der Nachbarschaft der natürlichen Schmelzflüsse) eine Rolle spielt.

Vereinigung kleiner Kristalle zu großen im festen Zustande der Materie.

Der die Sammelkristallisation begünstigende Umstand liegt offenbar in der gegenüber den Verhältnissen bei niederen Temperaturen weit größeren Beweglichkeit der erhitzten kleinsten Teile; ihre Einflußsphäre erstreckt sich über die Individuumgrenze hinaus, und im Sinne J. Beckenkamps könnte man denken, daß die von bevorzugten Partikeln ausgehenden Kräfte andere nunmehr leicht bewegliche Teilchen in die Parallelstellung drängen, also deren Raumgitter umordnen.

Egalisierungskristallisation.

Im anderen Falle fand man übrigens, daß die erhöhte Beweglichkeit kleinster Teilchen ihren vorhandenen Parallelismus gefährdet. Größere Calcitbruchstücke mit kleineren gemengt zerfallen in der Glühhitze, die kleinen hingegen wachsen zusammen, und so gibt es denn ein mittelkörniges Aggregat (Egalisierungskristallisation).

Neubildungen in fester Materie.

IX. Das „Umstehen". Während bei den soeben geschilderten Vorgängen der Sammelkristallisation lediglich eine Vergrößerung oder Anhäufung von Kristallen statt hat, ist für einen anderen hier zu besprechenden bedeutsamen Kristallisationsvorgang in festen Stoffen, beim „Umstehen", kennzeichnend, daß sich ganz neue Körper herausbilden. Dahin gehört das Kristallinwerden des Glases beim langen Lagern, ein Vorgang von großem Interesse für den Mineralogen und Petrographen, die nach solcher Erfahrung mit dem Umstehen auch natürlicher Gläser im Gange der geologischen Zeitläufe rechnen dürfen.

Begünstigt wird diese regelmäßige Aggregierung der vorher wirr gelagerten Teilchen amorpher Stoffe durch erhöhte Temperatur. War beim Erstarren von Schmelzflüssen die Kristallisationsentmischung zufolge schnellen Wärmeverlustes von der Verfestigung überholt, so wird durch nachherige langdauernde, wenn auch vielleicht nicht einmal sehr hohe Erwärmung den Teilchen günstigere Gelegenheit zur parallelen Gruppierung gegeben. In der Natur mag das Versenken von glasigem Gestein in wärmere Erdkrustenteile ein Kristallisationsumstehen veranlassen. Es ist ganz charakteristisch, daß man in dem metamorphosierten kristallinen Schiefer kein Glas findet.

Ein Umstehen amorpher Teile in kristalline im großen Maßstabe hat sich in der Natur anscheinend auch an vielen kolloidalen Verwitterungserzeugnissen vollzogen, ähnlich den Vorgängen bei manchen Niederschlägen des Chemikers, die sich erst amorph ausscheiden und dann kristallin werden.

Der umgekehrte Fall des Umstehens von Kristallisiertem in Amorphes wird von seltenen Mineralien, wie Gadolinit, berichtet, doch ist es noch zu erweisen, ob wirklich amorphe und nicht etwa kristallin-isotrope Materie im Umwandlungsprodukt vorliegt.

Eine andere in der Natur und bei Kunstprodukten sehr verbreitete Erscheinung des Umstehens ist die der Änderung einer Modifikation eines kristallinen Stoffes in eine andere zufolge Temperaturwechsels. Eine große Zahl von Stoffen ist polymorph, d. h. verschiedener Kristallstruktur fähig. Es wird darüber weiter unten näher verhandelt werden. Hier sei darauf verwiesen, daß im allgemeinen ein bestimmtes Temperaturintervall Bedingung für die Existenz einer jeden Modifikation ist. Ändert sich der Wärmegrad von einem ins andere Gebiet, so gruppieren sich die Teilchen ohne stoffliche Veränderung um. Das haben z. B. alle die milliarden Leucite des Vesuv getan, die in den Lavamassen bei Temperaturen über 700° entstanden und dabei isometrisch kristallisierten, nun aber abgekühlt und umgestanden als orthotrimetrische Substanz vorliegen. Erhitzung über die Modifikationsgrenztemperatur von etwa 700° hinaus bringt den Leucit wieder in die alte Art zurück, in der er so lange verbleibt, als der Wärmegrad 700° übersteigt.

Manche andere kristallographisch wichtige Umstehungsvorgänge beruhen auf einer Änderung der Löslichkeit fester Stoffe ineinander. Ist die Aufnahmefähigkeit einer Substanz für eine zweite bei hohen Wärmegraden bedeutender als bei niedrigen, so scheidet sich diese beim Erkalten entsprechend der gesunkenen Löslichkeit zum Teil aus. Als ein höchst interessantes und praktisch bedeutsames Beispiel dafür erwies sich das Eisen, das bei hohen Temperaturen bekanntermaßen sehr beträchtliche Mengen von Eisencarbid in fester Lösung zu halten vermag. Beim Erkalten verringert sich diese Fähigkeit, schließlich erlischt sie ganz und die feste Lösung gliedert sich in Kristalle aus reinem Eisen und solche aus Eisencarbid (Cementit). Mit Sicherheit läßt sich eine Differenzierung in festem Zustande auch beim Meteoreisen annehmen; es lag in ihm ursprünglich eine gleichmäßig feste kristallisierte Lösung von Eisen und Nickel vor. Beim Abkühlen teilte sie sich in nickelarmes Eisen, den Kamacit, und nickelreiches Eisen, den Taenit, auseinander; sie gruppierten sich in zierlicher Durchdringung gesetzmäßig miteinander und liefern beim Anätzen polierter Meteoreisenplatten die sogenannten Widmannstättenschen Figuren. C. Benedicks gelang es, diesen interessanten Entmischungsvorgang künstlich auszuführen, indem er eine den Meteoreisen ähnlich zusammengesetzte künstliche Eisen-Nickel-Legierung einige Tage bei erhöhter Temperatur hielt.

Herausnahme und ev. Ersatz von Teilen der Kristallgebäude.

X. Ab- und Umbau von Kristallen. Denkt man sich den Bau der Kristalle als eine Architektur aus regelmäßigen Systemen, so liegt der Versuch nahe, ab- und umzubauen, d. h. mehr und mehr an Gebäudeteilen herauszunehmen, ev. bis zur letzten Möglichkeit des Zusammenhaltens, und ferner auch, entfernte Bauelemente durch andere zu ersetzen.

Im allgemeinen gelingt der Versuch nicht. Beim chemischen Angriff stürzt das kristallographische System zu einem wirren Trümmerhaufen in sich zusammen; es weist keine architektonischen Beziehungen zum Ausgangsmaterial mehr auf. Gelegentlich aber ist es möglich, gewisse Bauelemente zu entfernen, ohne das übrige zu gefährden. Ein Rest bleibt stehen und zeigt kristallographisches Gefüge, wenngleich in gelockerter, gewissermaßen in luftiger Art. Zuweilen auch ließen sich neue, sogar ganz fremdartige Bausteine einsetzen. In der Weise wird man von E. Mallard, G. Friedel, F. Grandjean, F. Rinne u. a. untersuchte chemische Reaktionen an Mineralien wie Brucit, Koenenit, an Zeolithen und Biotit deuten können.

Beispiele für kristallographisch-chemischen Abbau.

Ein sehr einfaches Beispiel ist der Brucit, ein in schönen weißen Tafeln kristallisierendes Mineral mit ausgezeichneter Spaltbarkeit nach der Blättchenebene. Seine Zusammensetzung ist $Mg(OH)_2 = MgO \cdot H_2O$. Man könnte sich vorstellen, daß in ihm ein regelmäßiges Punktsystem von Rhomboederform vorliegt. Das unversehrte Mineral kennzeichnet sich optisch durch Wirtelbau nach Art eines Rotationsellipsoides, dessen Drehachse mit der Senkrechten auf der Spaltfläche zusammenfällt. Durch Erhitzen läßt sich das Wasser des Brucits vollständig entfernen. Dabei werden die vorher klaren Kristalle zwar zufolge von kleinen Rissen mehr oder minder trübe, indes hellt Öl sie leicht auf. F. Rinne erkannte bei der optischen Untersuchung, daß nicht

Abbau von Brucit.

etwa ein wirres Haufwerk der einzelnen Partikel vorliegt, vielmehr ein in seinen Teilen noch wohlgeordnetes Kristallgefüge besteht. Wie beim Ausgangsmaterial sind die optischen Verhältnisse durch ein Rotationsellipsoid mit Drehachse senkrecht zur Spaltfläche gekennzeichnet. Es ist also das Kristallgebäude durch Herausziehen der Wasserteilchen gelockert, aber nicht zertrümmert, vielmehr in seiner optischen Symmetrie erhalten geblieben, ähnlich wie man aus einem von reichlichen Säulen getragenen Bauwerk wohl eine Anzahl Stützen entfernen kann, ohne daß Zusammensturz eintritt. Daß eine regelmäßige Veränderung sich vollzogen hat, kann man beim entwässerten Brucit (Metabrucit) am Umschlag und an der Schwächung der Doppelbrechung erkennen.

Abbau von Koenenit.

In noch weitgehenderem Maße läßt sich Entsprechendes beim gleichfalls vom Verfasser studierten Koenenit vornehmen. Es ist ein nach demselben geometrischen Typus wie Brucit gebautes Mineral, aber von weit verwickelterer chemischer Art; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $Al_2O_3 . 3\,MgO . 2\,MgCl_2 . 6\,H_2O$ wiedergegeben. Das physikalisch-kristallographische Gebäude des Koenenits läßt sich Gruppe für Gruppe durch Kochen mit Wasser und dann mit Salmiaklösung, sowie weiter durch Glühen abbauen. Zunächst wird das Magnesiumchlorid, dann auch eine zweite Baugruppe, das Magnesiumoxyd, schließlich aus der schon stark reduzierten Architektur der Wasserrest herausgenommen, so daß vom ganzen komplizierten Bau nur noch das Tonerdesystem verbleibt. End- und Anfangszustand, sowie die Zwischenstufen gehören demselben kristallographischen Bautypus an, unterscheiden sich also optisch nur quantitativ, nicht qualitativ. Die Doppelbrechung ist geschwächt und umgeschlagen.

Abbau von Biotit (Baueritisierung).

Von den Silikaten sei zunächst im Biotit ein Beispiel für kristallographisch-chemischen Abbau erwähnt. Es handelt sich bei diesem ungemein verbreiteten Mineral um ein verwickeltes Orthosilikat, dem man die Formel $(K_2, H)_3\,(Al, Fe)_3\,(SiO_4)_3$ verbunden mit wechselnden Mengen von $(Mg, Fe)_2\,SiO_4$ geben kann. Auch bei ihm besteht die Möglichkeit, ohne Einsturz abzubauen und zwar bis zum SiO_2-System, das eine silberweiße Pseudomorphose nach dem schwarzen Biotit bildet. Das Endprodukt des Auslaugens mit Schwefelsäure oder Salzsäure und des Glühens, letzteres zum Verjagen des Wassers aus dem SiO_2-Gebäude, hat durchaus kristallgerechte Art und entspricht unter Abschwächung der Doppelbrechung noch dem Biotit.

Hat man bei diesen Versuchen den basischen Bestandteilen des Biotits gewissermaßen freie Bahn gegeben, aus dem Verbande fester Teile des Kristalls in Lösung zu wandern, während der Kieselsäurerest als unlösliches Gerüst des Gebäudes zurückbleibt, so kann man vermuten, daß es möglich sei, auch noch den einen oder anderen Bestandteil am Abmarsch zu hindern, falls beim Abbau eine Lösung wirkt, die an ihm selbst gesättigt ist.

In der Natur wird der dunkle Glimmer gleichfalls in mehr oder minder weitgehendem Maße abgebaut vorgefunden. Es äußert sich das, wie besonders von E. Zschimmer und K. D. Glinka näher untersucht wurde, in dem Wechsel der Farbe, die aus Schwarz ins Bräunlich-Metallische und Silbergraue im reflek-

tierten Lichte übergeht, ein Zeichen der Eisenentführung, in der Verringerung des spezifischen Gewichtes und in Änderung der Brechung. Zschimmer konnte die chemische Änderung des Biotits bis fast zur Herausbildung von Aluminiumhydroorthosilikat noch verbunden mit Magnesiumorthosilikat verfolgen. Es ist anzunehmen, daß der interessante Vorgang, der von F. Rinne zu Ehren von Prof. M. Bauer Baueritisierung genannt wurde (die in Wandlung begriffenen Glimmer sowie schließlich das Endprodukt heißen Bauerit), auch in der Natur seine Tendenz zur Bildung von Kieselhydrat gelegentlich noch weiter verfolgt hat. Natürlich aber wird der Vorgang je nach der Zusammensetzung der abbauenden Lösungen und ihrer Temperatur ein wechselvolles Bild darbieten, wie sich ja schon aus dem offenbar verwandten Prozesse der Chloritisierung ergibt, einem Verwitterungsvorgang, der beim dunklen Glimmer gleichfalls einen kristallographischen Abbau vorstellt.

Abbau von Zeolithen.

Ähnlich wie beim Biotit kann man das Kristallgebäude von Zeolithen lockern und bis auf einen Rest einreißen, der in seinem optischen Wesen an das Ausgangsmaterial anklingt. So erhält man, wie F. Rinne zeigte, sowohl aus Heulandit als auch aus Brewsterit sowie aus Desmin chemisch dasselbe Produkt: Siliciumdioxyd; in seinem Aufbau, wie er sich durch die optischen Verhältnisse offenbart, erinnert es aber das eine Mal an den Heulandit, das andere Mal an Brewsterit, beim Verwenden von Desmin an diesen. Es sind wohl parallel stehengebliebene SiO_2-Reste dieser verschieden gebauten Mineralien.

In gewisser Hinsicht noch eigenartiger erscheinen die Verhältnisse bei der Entwässerung der Zeolithe durch Erwärmen. Man hat Grund zur Annahme, daß in diesen Mineralien feste Lösungen von Silikat und Wasser vorliegen. Demgemäß verdunstet letzteres beim Erhitzen nicht molekülweise mit sprungweise wechselnder Tension, sondern unter Herstellung von Gleichgewichten mit beliebigen Molekularverhältnissen von Silikat zu Wasser, die von der Temperatur und dem Wassergehalt der Luft abhängen. Auch hier wird man sich mit dem Verfasser und A. Johnsen die Vorstellung von regelmäßigen Punktsystemen machen können, aus denen die Wasserteilchen allgemach herausgenommen werden. Ein Zerfall des Kristallgebäudes tritt nicht ein, wie an den optischen Verhältnissen zu erkennen ist; in interessantem regelmäßigen Wechsel stellen letztere charakteristische, ungemein lebhaft verlaufende physikalische Parallelerscheinungen der Wasserentziehung dar. Was nun aber überraschen muß, ist die von G. Friedel bewiesene Möglichkeit, nicht nur ausgetriebenes Wasser in bestimmten Fällen wiedereinführen, sondern auch durch ganz andere Stoffe wie Alkohol, Kohlensäure, trockne Luft, Schwefelkohlenstoff, Jod, Quecksilber u. a. m. ersetzen zu können, also im Kristallgebäude gewissermaßen die durch Herausnahme der Wasserbausteine entstandenen Lücken durch sehr abweichendes Material wieder ausfüllen zu können. So läßt es sich z. B. nach F. Rinne beim Chabasit-Zeolith vorführen, der nach bestimmter Entwässerung Schwefelkohlenstoff, in den man ihn legt, in sich hineinbaut und in regelmäßiger Art hierbei seine optischen Verhältnisse ändert zum Zeichen, daß es sich nicht um mechanisches Aufsaugen, sondern um eine

Stoffaufnahme in das feinere Gefüge handelt. Ebenso erstaunlich ist es zu beobachten, was J. Grandjean nachwies, daß bei 500° entwässerter Chabasit 37% Quecksilber und dazu noch 26% Wasser in seinen Bau in regelmäßiger Gruppierung zum übrigen eintreten läßt.

So kommt man denn zur Meinung, daß in das Kristallgebäude des Zeolithsilikates recht verschiedene Bewohner einziehen können; sie sind also wahrscheinlich nicht die Stoffe, welche die Kristallstruktur der in Rede stehenden Mineralien bedingen. Diese Bedeutung wird man dem Silikatrest zuschreiben müssen, und in der Hinsicht ist es daher von nicht geringem Interesse zu sehen, daß in der Tat die gewässerten Substanzen von Zeolithen geometrische Züge entsprechender anhydrischer Silikate tragen. Das trifft z. B. zu beim Desmin, Phillipsit und Harmotom, die alle ein Feldspatsilikat bergen und ganz unverkennbar in Flächenvereinigung und Zwillingsbildung auch in gewissen Winkeln den Feldspaten nahe stehen, gleichwie es die verwandten Zeolithe Heulandit und Epistilbit tun. Das nämliche Verhältnis zueinander zeigen der gewässerte Analcim und der wasserfreie Leucit.

Geometrische Kristallographie.

Methoden der Goniometrie.

I. Goniometrische Kennzeichnung der Flächenanlage und das Gesetz von der Konstanz der Neigungswinkel. Die Mannigfaltigkeit in der Anlage der einen Kristall, z. B. einen Quarz (Fig. 1, S. 533) umgrenzenden Ebenen läßt sich in der Art ordnen, daß man die Winkel in den Kristallflächen mißt und die Neigungen dieser zueinander berechnet. In der Form wurde die erste Messung an einem Kristall ausgeführt und zwar durch Erasmus Bartholin (1670) am Kalkspat, dessen Winkel der Rhomboederflächen mit einander er zu $103^1/_2°$ bestimmte. Weit einfacher aber ist es, die Neigungswinkel einer Fläche zu benachbarten direkt zu messen, von diesen zu anderen goniometrisch fortzuschreiten, und schließlich auch die Winkel zwischen nicht in Kanten zusammenstoßenden Flächen zu erkunden. In der Weise hat man seit Beginn der geometrischen Kristallographie bis heute die Flächen der Kristalle festgelegt, beiläufig gesagt, in neuerer Zeit mehr und mehr unter Verwendung der „Normalenwinkel" der Flächen zueinander, d. h. der Neigung der Flächenlote an Stelle der „inneren Winkel". Es wird dadurch der Richtungssinn der Kristallflächen anschaulich gekennzeichnet. Natürlich ergänzen die Normalenwinkel die inneren Winkel zu 180°.

In den letzten Jahren macht sich aber eine andere Methode, die Lage der Flächen an einem Kristall zu charakterisieren geltend, insbesondere zufolge zahlreicher Arbeiten V. Goldschmidts und seiner Schüler. Sie schließt an den Gedanken an, daß die Richtung des Flächenlotes die Lage der Fläche bestimmt und jenes wiederum in einfachster Weise in dem Punkte gekennzeichnet wird, in welchem es eine den Kristall konzentrisch umgebende Kugel durchsticht.

Wie man die Lage von Sternen am Himmelsgewölbe durch Azimut und Höhe (bzw. Polardistanz) oder Orte auf der Erdkugel durch Länge und Breite vermerkt, so kann es mit den erwähnten Kugelpunkten geschehen. Zwei Winkel, Länge φ und Polardistanz ρ, werden als Lagenelemente der Kristallflächen aufgestellt, nachdem Äquator und erster Meridian durch eine horizontale Ebene senkrecht zu einer vertikalen Kristallfläche und eine zweite senkrechte Ebene normal zur Ausgangsfläche festgelegt sind.

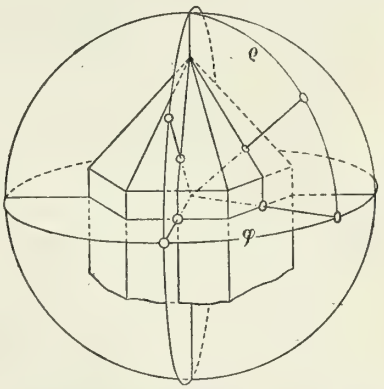


Fig. 6. Kennzeichnung der Lage von Kristallflächen durch Länge φ und Polardistanz ρ.

Erstes kristallographisches Grundgesetz.

Wie all dieses in einfacher Weise geschieht, sei später geschildert. Hier wird das erste allgemeine Ergebnis kristallographischer Winkelmessung interessieren, das man im Gesetz von der Konstanz der Neigungswinkel vor sich hat. Es besagt, daß jeder Kristallart ganz bestimmte, an sämtlichen Individuen gleiche Neigungen der sich entsprechenden Flächen zukommen. Alle Bergkristalle besitzen Normalenwinkel von 60° zwischen den Flächen p, solche von 38°13′ zwischen p und r, und von 46°16′ zwischen r und r der Fig. 1, S. 533; stets beträgt der bei Zimmertemperatur gemessene Wert des Rhomboederwinkels am Kalkspat 74°55′, und entsprechend liegt es bei den anderen kristallisierten Stoffen.

Es ist eigenartig, daß dies die Kristallwelt wohl am auffallendsten beherrschende Gesetz der Konstanz der Neigungswinkel erst sehr spät erkannt ist. Unter den Griechen und Römern, das Mittelalter hindurch hat kein Betrachter des „Kristalls" seine Regelmäßigkeit herausgefunden. Noch in C. Gessners (1516—1565) Werke De rerum fossilium, lapidum et gemmarum figuris wird ausdrücklich betont, „ein Kristall" (also Quarz) „ist von dem anderen durch seine Winkel unterschieden", und Cäsalpinus (1519—1603) hielt es für ein Vorrecht des Organischen, „bestimmte Gestalten zu erzeugen". Erst der Arzt und Bischof Niclas Steno (1638—87), ein Forscher der mit E. Bartholin und Chr. Huygens, wie A. Schrauf mit Recht vermerkt, in naturwissenschaftlicher Erkenntnis seiner Zeit um mehr als ein Jahrhundert voraneilte, hob die gesetzmäßige Grundlage der Formenwelt der Kristalle unter Hinweis auf Quarz, Eisenglanz und Pyrit hervor, die Tatsache nämlich, daß die Zahl und Länge ihrer Seiten sich mannigfach ändere „non mutatis angulis". Beim Kalkspat stellte er die innere Neigung der Rhomboederflächen als ständige Winkelgröße von 105° fest, beiläufig bemerkt, ein sehr gutes, von der Wirklichkeit nur um 5′ abweichendes Messungsergebnis. Schließlich wies J. B. Romé de l'Isle (1772) nach, daß die Regelmäßigkeit der Winkelverhältnisse für die Kristalle allgemeine Gültigkeit hat. Er schrieb: „mais, au milieu des variations sans nombre . . . il est une chose qui ne varie point, et qui reste constamment la même dans chaque espèce; c'est l'angle

d'incidence ou l'inclinaison respective des faces entre elles". Im Lichte dieser Erkenntnis verloren die kristallisierten Gebilde den Charakter des willkürlich Gestalteten, den man ihnen früher zuschrieb, ihre Form wurde zur charakteristischen Physiognomie.

Die Konstanz der Neigungswinkel ist natürlich ein ungemein praktisches Hilfsmittel zur Unterscheidung kristallisierter Stoffe. An den Winkeln des Minerals erkannte R. J. Haüy vor den Chemikern, daß der „spanische Chrysolith" kein Chrysolith (Olivin), sondern Apatit ist, daß Beryll und Smaragd zusammengehören, aber nicht Hyacinth und Mejonit.

Jetzt hat man dank der Meßfreudigkeit vieler Kristallographen Kenntnis von den Winkelverhältnissen Tausender von kristallisierten Stoffen; ihre Bestimmung ist dadurch sehr wesentlich erleichtert.

Apparate der Kristallwinkelmessung. Anlegegoniometer.

II. Goniometer. Zur genauen Festlegung der Flächenneigungen an Kristallen hat man frühzeitig Goniometer konstruiert. Die älteren Mineralogen, so auch der Begründer der Kristallographie, Réné Just Haüy, bedienten sich des von Carangeau, dem Mechaniker Romé de l'Isles, erdachten Anlegegoniometers. In günstigen Fällen erhält man mit ihm auf $^1/_2{}^\circ$ genaue Werte. Es besteht aus einem geteilten Halbkreis, dessen Durchmesser ein fester Winkelschenkel bildet, und einem beweglichen Arm. Die beiden Flächen, deren Neigungswinkel man sucht, werden mit dem festen und dem beweglichen Schenkel in glatte Berührung gebracht. Die Stellung des letzteren am Kreise gibt den gesuchten Wert an.

Reflexionsgoniometer.

Weit genauer, in geeignetsten Fällen nur auf einige Sekunden fehlerhaft, läßt sich mit Reflexionsgoniometern arbeiten. Ihr Kennzeichen ist, daß aus einem Signalrohr, dem Kollimator, ein paralleles Lichtbündel strömt, um von der Kristallfläche in ein Beobachtungsfernrohr reflektiert zu werden. Als Signal hat sich insbesondere der M. Webskysche sich nach oben und unten symmetrisch verbreiternde Spalt bewährt; sein Reflexbild wird mit Hilfe eines Okulars mit Fadenkreuz scharf eingestellt. Dreht man den Kristall, bis die zweite Fläche das Licht genau so zurückwirft wie vorher die erste, so gibt die Messung dieser Bewegung die Ergänzung des inneren Winkels der Flächen zu 180°, also den Winkel der Lote auf ihnen, an.

F. Wollaston benutzte Goniometer mit vertikalem, J. Babinet die jetzt üblichen mit horizontalem Kreis. Eine wesentliche Verbesserung der nötigen Zentrierung und der Justierung, d. h. des Senkrechtstellens der Kristallkante zwischen den beiden zu messenden Flächen zum Teilkreis, erzielte R. Fuess durch eine aus zwei planen und zwei gekrümmten Schlitten bestehende Vorrichtung, die durch je zwei Bewegungen senkrecht zueinander gestattet, die Flächen schnell in die zur Messung nötige Lage am Goniometer zu bringen.

Manche Kristallographen bedienen sich mit Vorteil zweikreisiger Goniometer, wie sie insbesondere von V. Goldschmidt vorgeschlagen wurden. Sie lassen in einfacher Weise Azimut und Polardistanz ermitteln. Man liest an zwei Teilungen ab, von denen eine die Winkel in der Äquatorebene, geographisch gedacht also die Länge, und die andere die Breite bezw. die Polardistanz

als deren Ergänzung zu 90^0, angibt, wenn die zu messende Fläche eines Kristalls das Signal des Kollimators in das Betrachtungsfernrohr wirft. Eine schickliche Kristallebene dient als Ausgangslage. Im übrigen wird ersichtlich jede Fläche für sich gekennzeichnet, so daß die Genauigkeit der Messung nur von ihrer Ausbildung, nicht von der Güte der Nachbarfläche abhängt. Auch braucht der Kristall nur einmal am Goniometer befestigt zu werden, nicht wie sonst so oft als Flächenserien mit parallelen Kombinationskanten an ihm sind.

III. Achsen, Achsenschnitte, Indizes. Außer den Flächen sind die Kanten kristallographische Bauelemente. Man wählt geeignete von ihnen zu „Achsen" des Kristallgebäudes, die somit ein von der Natur selbst gegebenes Koordinatensystem vorstellen, auf welches die Flächen eines Kristalls bezogen werden können. Achsen.

Diese Bedeutung ausgezeichneter Kanten für die Charakterisierung kristallographischer Flächenkomplexe wurde zuerst von Chr. S. Weiß (1780—1856), dem berühmten Schüler Haüys, ins helle Licht gestellt. Er sagt mit Recht: „axis vero linea est omnis figurae dominatrix" und fügt hinzu: „in his lineis directiones videmus, in quibus praecipue agant vires, quae formam nasci jubeant". Zur Erläuterung des großen Vorteils dieser Weißschen Anschauungsart bei der Deutung der Kristallornamentik sei an einem in Fig. 7 dargestellten Schema das Wesentliche abgeleitet.

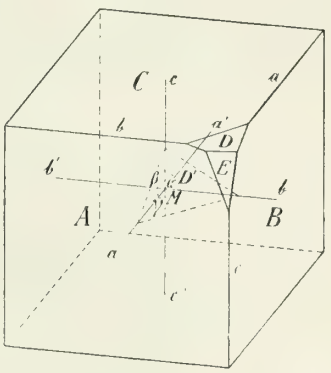


Fig. 7. Kennzeichnung der Lage von Kristallflächen durch ihre Achsenschnitte.

Wir wählen die Flächen A, B und C zu „Grundflächen"; sie geben in ihren Durchschnittslinien die drei Achsen a, b, c und durch Verlängerung dieser Linien und ihre parallele Führung ins Kristallinnere ein Achsenkreuz mit den Neigungswinkeln α, β und γ. Eine vierte Kristallfläche D verlängert gedacht, möge alle drei Achsen schneiden. Ersichtlich ist ihre Lage am Achsenkreuz durch das Verhältnis der Achsenschnitte bestimmt. Es ändert sich natürlich nicht bei einer Parallelverschiebung von D etwa nach D'. Achsenschnitte.

Erhebt man die vierte Fläche $D = D'$ zum Range einer Grundform, so ergibt sie die Einheitsschnitte der Achsen und ihr Längenverhältnis a : b : c. Jede weitere Ebene, z. B. die mit E bezeichnete, kann nunmehr auf das Grundmaß durch Angabe ihrer Achsenschnitte ma : nb : pc bezogen werden.

In dieser sehr einfachen und natürlichen Art kennzeichnete Chr. S. Weiß die Lage der Kristallflächen am Achsenkreuz. Die beiden Richtungen jeder Achse lassen sich leicht durch a und a′, b und b′, c und c′ vermerken, und wenn also am Achsenkreuz mit den Winkeln α, β, γ a : b : c das Urmaß des Kristallgebäudes bezeichnet, so ist unmittelbar verständlich, was z. B. a : nb : pc oder a′ : b : c usw. aussagen. In der Art ist das Weißsche Symbol (ma : nb : pc) von Kristallformen zu erklären, bei denen das mit ( ) versehene Verhältnis die Einzelfläche, das mit { } ausgezeichnete die Summe

der Flächen bedeutet, die nach Maßgabe der beim Kristall herrschenden Symmetrie zu einer Kristallgestalt gehören, etwa alle sechs Flächen eines Würfels.

Indizes.

Die sog. Indizes wurden zuerst von W. Whewell (1825) und J. G. Grassmann (1829) zur Kennzeichnung der Lage von Kristallflächen am Achsenkreuz benutzt; allgemeiner bekannt geworden sind sie durch den W. H. Millerschen Treatise on crystallography (1839). Es liegt ihnen der Gedanke zugrunde, daß die Lage einer Fläche in bezug auf die einer Grundfläche a : b : c (in Fig. 8) auch durch die Angabe ausgedrückt werden kann, welchen Bruchteil des Urmaßstabes die Achsenschnitte der zu kennzeichnenden Fläche auf den drei Achsen bilden, z. B. welchen Teil von OA in Fig. 8 der Abschnitt OH bildet und ebenso OK bezüglich OB, OL bezüglich OC. Man findet $\frac{OA}{OH} = h$; $\frac{OB}{OK} = k$; $\frac{OC}{OL} = l$. Es sind h k l z. B. 324 die Indizes der Fläche.

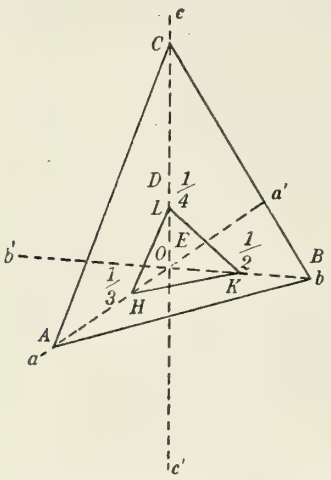


Fig. 8. Kennzeichnung der Lage von Kristallflächen durch ihre Indizes.

In neuerer Zeit wird dieser Bezeichnung der Vorzug gegeben, und es ist zu wünschen, daß sie zur alleinigen Flächenbenennung werde. Man muß bedenken, daß Äußerlichkeiten, und darum handelt es sich im wesentlichen hier doch wohl, nicht zum Ballast der Wissenschaft werden sollten, insbesondere auch nicht für den Lernenden; das ist aber in der in Rede stehenden Hinsicht noch der Fall, da man außer der unmittelbar verständlichen Weißschen Bezeichnung und der Millerschen auch eine Lévysche, eine Naumannsche, eine Danasche und eine Goldschmidtsche benutzt.

Flächen mit gemeinsamer Richtung ihrer Durchschnittslinien.

IV. Zonen. Eine Gruppe sich in parallelen Kanten schneidender Flächen heißt man kristallographisch eine Zone. Die gemeinsame Kantenrichtung ist die Zonenachse. Sehr anschaulich zeigt sich dies sehr charakteristische Moment im Bau der Kristalle in den vertikalen Flächen des Bergkristalls der Fig. 6, S. 555. Auch aus der Abbildung wird man erkennen, daß die vom Mittelpunkte des Kristalls auf die „tautozonalen" Flächen gefällten Lote in einer Ebene liegen; ihre Durchstichpunkte auf einer zweiten, auffangenden Ebene würden sich also auf einer Geraden befinden. Am Goniometer hebt sich eine solche Zusammengehörigkeit von Flächen zu einer Zone dadurch heraus, daß nach Einstellung der Reflexe zweier Flächen die der übrigen beim Drehen des Kristalls gleichmäßig durch das Gesichtsfeld ziehen, was zuerst A. Lévy (1822) als empfindliches Mittel zur Feststellung des Zonenverbandes heraushob.

Bereits J. Kepler (1571—1630) hatte bei seinen kristallographischen Studien die Zonen als für den Kristallbau wichtige Umstände erkannt, insbesondere aber wurden diese Verhältnisse durch den um die Entwicklung der Kristallographie hochverdienten Chr. S. Weiß gewürdigt und zuerst 1804 in einer Übersetzung der Haüyschen Mineralogie an der Hand von Beispielen

erörtert. Den Reichtum der wichtigsten Feldspatformen konnte er in wenige Zonen ordnen, die der Leser in beistehender Figur 9 leicht auffinden wird.

Wenn es schon nicht zu verkennen ist, daß der gemeinsame Zug von Kanten, gleichwie die parallel strebenden Linien eines Bauwerkes, etwa einer Säule, für den allgemeinen Eindruck eines Körpers von größter Auffälligkeit und Bedeutung sind, so erfahren diese Verhältnisse noch eine Verstärkung durch die Möglichkeit, daß eine Fläche auch in zwei oder in noch mehr Zonen liegen, mithin zwei oder mehr Zonenachsen parallel verlaufen kann. Dann ist sie, wie schon Chr. S. Weiß in einer Studie über den zonenreichen Epidot hervorhob, in ihrer Lage durch den Zonenverband bestimmt.

Zonenverband und Indizes.

Man erkannte alsbald, daß sich dies unter Benutzung der Indizes in sehr einfacher Art ausdrücken läßt, zunächst insofern man die Richtung der Zonenachse, also der Durchschnittslinie zweier Flächen (h k l) und (h′ k′ l′) im Zonensymbol [u v w] kennzeichnet; es ist $u = kl' - lk'$; $v = lh' - hl'$; $w = hk' - kh'$. Eine Fläche (h k l), die in einer Zone [u v w] liegt, erfüllt die Bedingung $hu + kv + lw = 0$. Eine Fläche, welche zwei Zonen u v w und u′ v′ w′ angehört, hat das Symbol (h″ k″ l″) mit $h'' = vw' - wv'$; $k'' = wu' - uw'$; $l'' = uv' - vu'$. Durch korrespondierende Addition der Indizes zweier Flächen gewinnt man die Indizes einer die Kante zwischen ihnen abstumpfenden Ebene; sind die zwei Flächen gleichartig, z. B. die eines Würfels, so erhält man die Indizes der die Kante gerade abstumpfenden Ebene, d. h. der, welche gleiche Winkel mit den zwei Ausgangsflächen bildet. Die Subtraktion der entsprechenden Indizes gleichartiger Flächen liefert eine Ebene, welche den Winkel der Ausgangsflächen halbiert oder, was dasselbe heißt, auf der gerade abstumpfenden Fläche senkrecht steht. Alle diese erfreulich einfachen Regeln erleichtern die Kristallbetrachtung ungemein; dazu kommt der fundamental wichtige Umstand, daß die Zonenverhältnisse nichts anderes sind, als die Verkörperung eines zweiten Gesetzes, welches den Bau der Kristalle beherrscht, und von dem alsbald die Rede sein wird.

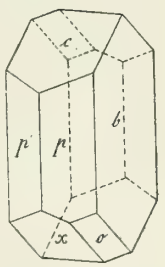


Fig. 9. Zonen an einem Feldspatkristall.

Zweites kristallographisches Grundgesetz.

V. Zweites kristallographisches Grundgesetz. Die ersten Erfahrungen über die Ornamentik der Kristalle zeigten bereits, daß an ihrem Gebäude nicht Flächen beliebiger Lage vorkommen, sondern solche, die zueinander in bestimmter Beziehung stehen. Die Ausschmückung der Kristallwelt erwies sich also durch ein bedeutsames Gesetz eingeengt, das auf verschiedene Art als kristallographisches Grundgesetz beschrieben wurde. Eine arithmetische Weise, das Wesen des Kristallbaues zu kennzeichnen, ist durch die Weißsche Flächenbezeichnung gegeben. Bedeuten in Fig. 7, S. 555 wiederum A, B, C drei ein Eck bildende, sonst beliebige Kristallflächen, und a, b, c die in den Durchschnittslinien von A, B, C gegebenen Kanten, also das Achsenkreuz, so gibt eine vierte Grundfläche durch ihre Achsenschnitte das Achsenverhältnis a : b : c. Es ist im vorliegenden allgemeinen Fall irrational, beim Axinit z. B. a : b : c = 0,4927 : 1 : 0,4511. Das kristallographische Grundgesetz besagt nunmehr, daß die Achsenschnitte aller übrigen Flächen des Kristalls rationale

Rationalitätsverhältnis der Weißschen Koeffizienten.

Vielfache (bzw. Brüche) des Grundmaßes darstellen. Die Koeffizienten m, n, p im Weißschen Zeichen ma : nb : pc sind also rationale und zwar meist einfache Zahlen, wie $^1/_3$, $^1/_2$, $^3/_2$, 2, 3 oder auch ∞.

Es möge schon hier darauf hingewiesen werden, daß dies Parametergesetz der rationalen Achsenschnitte abgeleiteter Flächen seinen einfachen Ausdruck auch in den Haüyschen Dekreszenzen und Bravaisschen Raumgittern findet. Die drei das Achsenkreuz ergebenden Grundflächen entsprechen den drei Netzebenen, die Achsen sind Netzlinien. Eine Fläche durch die dem Ausgangseck nächstliegenden drei Punkte stellt die einfachste vierte Grundfläche dar. Im allgemeinen Fall ist das Verhältnis a : b : c irrational. Eine fünfte Fläche, die sich als eine beliebige andere Netzebene darstellt, schneidet natürlich auf den drei Achsen rationale Vielfache der Achsenlängen a, b und c ab, eine Regelmäßigkeit, die eben das in Rede stehende Parametergesetz beschreibt. Daß die Kristallflächen mit dem Grundmaß gewöhnlich durch einfache Zahlen verbunden sind, entspricht dem Umstande, daß Flächen mit großer Netzdichte am Kristall am wahrscheinlichsten sind und daß solche Ebenen die einfacheren Koeffizienten der Achsenschnitte aufweisen.

Rationalität der Indizes.

Das in Rede stehende, die geometrische Erscheinung der Kristallwelt ganz allgemein kennzeichnende Grundgesetz ließ sich natürlich auch unter Benutzung der Indizes formulieren. Denn wenn die Achsenschnitte kristallographisch möglicher Flächen im Verhältnis der Rationalität stehen, so mußte das auch bezüglich der Indizes gelten, die ja nichts anderes sind als gleichfalls der Ausdruck des nämlichen Verhältnisses. Die Indizes der Kristallflächen sind rationale einfache Zahlen.

Zonengesetz.

Schließlich kann man das kristallographische Grundgesetz in Rücksicht auf die Beziehungen der Zonen erläutern, so daß es auch als Zonengesetz gekennzeichnet werden kann. Es besagt in dieser geometrischen Form, daß alle Flächen, die sich an einem Kristall aus dem Zonenverbande ergeben, mögliche Gestalten vorstellen.

Besonderheiten.

Bei allen diesen Erörterungen über den nach einfachen rationalen Indizes seiner Flächenanlage gekennzeichneten Kristallbau ist aber nicht zu vergessen, daß es sich lediglich um eine Erfahrungsregel handelt, die zudem durch die recht häufigen „Vizinalflächen", die einfachen Flächen zwar genähert sind, aber genau genommen oft recht komplizierte Indizes aufweisen, eine bedeutsame Einschränkung erfährt. Andererseits ist nicht zu verkennen, daß die Annahme der Gültigkeit des Grundgesetzes zu Folgerungen bezüglich der möglichen Symmetrieeigenschaften der Kristalle geführt hat, die von der Erfahrung durchaus bestätigt sind. So wird es in der Tat mit Recht als das Leitmotiv und Charakteristikum im Bau der Kristallpolyeder aufgefaßt.

Symmetriegesetz.

VI. Kristallographische Symmetrieelemente. Der künstlerische Eindruck, den ein Körper auf den Beschauer macht, wird nicht zum wenigsten bedingt durch die dem Gegenstande innewohnende Symmetrie, durch das am Ganzen mehr oder minder häufige Wiederkehren von Bauteilen, sei es in gleicher Art wie die Riefen einer Säule sich wiederholen oder in analoger

etwa spiegelbildlicher Ausbildung wie bei den Augen im menschlichen Gesicht. In besonders schöner Einfachheit und Strenge offenbaren sich die Symmetriegesetze in der durch ebene Flächen, gerade Kanten und durch Ecken geschmückten Kristallwelt. Wie sie in goniometrischer Hinsicht im Sinne des Stenoschen Gesetzes das Bild starrer Konstanz darbietet, so ist auch das Symmetriegesetz, das einer Kristallart innewohnt, wenigstens nach der üblichen Annahme, unveränderlich; alle ihre Individuen sind sich in der Hinsicht gleich. Schon R. J. Haüy betonte dies Gesetz der Symmetriekonstanz, indem er schrieb: „Quand une forme cristalline se modifie, la modification se répète de la même manière et produit le même effet sur toutes les parties extérieures de la forme (faces, angles ou arêtes), qui sont de même espèce et identiques entre elle au point de vue geométrique."

Als einfaches Beispiel sei in der Hinsicht der Würfel gewählt, an dem ohne weiteres die Gleichberechtigung der sechs Flächen, acht Ecken und zwölf Kanten heraustritt. Wird seine Gestalt, sei es an Ecken oder Kanten, durch Nebenformen ornamentiert, so geschieht es normalerweise dieser Symmetrie entsprechend. Eine Fläche, welche eine Ecke gleichmäßig fortnimmt, hat sieben andere von entsprechender Lage zur Folge: die einfache Form des Würfels wandelt sich in die der Kombination Würfel und Oktaeder. Die gerade Abstumpfung einer Kante läßt in Verfolg der Symmetrieforderung die Vereinigung von Würfel und Rhombendodekaeder entstehen, eine Zuschärfung der Kanten bringt ein Tetrakishexaeder am Würfel zuwege u. a. m.

Arten der Symmetrieelemente im Kristallbau.

Verhältnismäßig lange hat es gedauert, bis man auf der Grundlage der kristallographischen Hauptgesetze zu einer Klassifikation der Symmetriegruppen gelangte, die in der Kristallwelt verkörpert sind, obwohl doch nur sehr einfache Momente in Betracht kommen; es sind die Begriffe der Symmetrieebenen, Symmetrieachsen (Gyralen) und das Symmetriezentrum; ja letzteres kann bei den Ableitungen noch ausgeschaltet werden. Zur Beurteilung der Rolle, welche die Symmetrieebenen und Symmetrieachsen im Kristallgebäude spielen, sei herausgehoben, daß ihnen immer der Charakter möglicher Flächen bzw. Kanten zukommt; dasselbe gilt für die Flächen senkrecht zu Symmetrieachsen, ihr Auftreten an Kristallen ist im Einklang mit dem kristallographischen Grundgesetz.

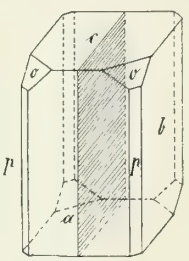


Fig. 10.
Augitkristall mit eingezeichneter Symmetrieebene.

Symmetrieebenen.

Eine Symmetrieebene teilt einen Kristall in Hälften, die aussehen wie Gegenstand und Spiegelbild. In Fig. 10 ist das am monosymmetrischen Augit erläutert.

Gyren.

Von Symmetrieachsen (Deckbewegungsachsen oder Gyralen) findet man zweierlei: solche einfacher Art (Gyren) und solche zusammengesetzten Wesens (Gyroiden). Dreht man einen Kristall um eine Achse einfacher Symmetrie durch $\frac{360^\circ}{n}$, so sind Anfangs- und Endstellung gleich. n ist die Zahl oder Periode der Gyre; falls $n = 2$, also $\frac{360^\circ}{n} = 180^\circ$ ist, so heißt man die Symmetrieachse zweizählig (Digyre), wenn

$n = 3$, dreizählig (Trigyre) usw. Ersichtlich ist die Vertikalachse in der Fig. 11 eine Trigyre.

Gyroiden.

Die Gyroiden sind Drehspiegelungsachsen, also Achsen zusammengesetzter Symmetrie. Um Anfangs- und Endstellung zur Deckung zu bringen, bedarf es einer Wendung um $\frac{360°}{n}$ und dazu einer Spiegelung nach einer Ebene senkrecht zur Drehachse. In der Hinsicht ist das Rhomboeder Fig. 11 ein hübsches Beispiel. Eine Drehung um $\frac{360°}{6} = 60°$ bringt z. B. die Fig. 11a in die Stellung von 11b und eine hinzutretende Spiegelung nach der horizontalen Ebene in die Lage von 11c = 11a. Die vertikale Trigyre des Rhomboeders ist also zugleich eine Hexagyroide.

Symmetriezentrum.

Ein Symmetriezentrum ist vorhanden, wenn jede Fläche mit der ihr parallelen gleichberechtigt ist, dann sind im Kristall Richtung und Gegenrichtung gleich; Linien durch den Mittelpunkt treffen Gleichartiges an der Oberfläche; z. B. verläuft die Vertikale inmitten des Rhomboeders in entsprechende Ecken des Kristalls. Ohne Symmetriezentrum ist das Tetraeder. Die Flächen haben keine Parallelflächen.

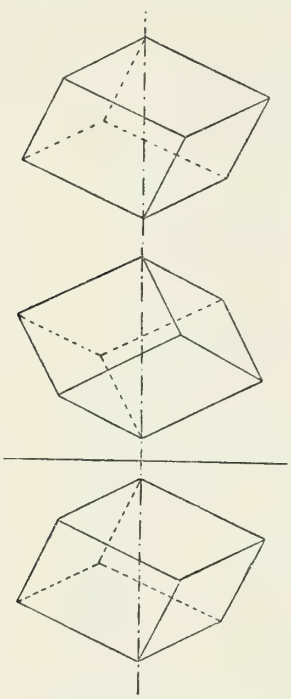


Fig. 11a, b, c. Erläuterung der Drehspiegelung an einem Rhomboeder.

Das sind also die sehr einfachen Elemente, von denen man gefunden hat, daß sie der mannigfachen Körpersymmetrie der Kristallwelt zugrunde liegen; sie sind natürlich auch bestimmend für die Symmetrie in der Umrahmung der Kristallflächen. Wesentlich für diese Symmetrie in der Ebene ist es, ob und wieviel Symmetrieebenen des Kristallkörpers auf einer Fläche senkrecht stehen, weiterhin ob ihre Normale eine Symmetrieachse ist und falls ja, von welchem Grade. In der Hinsicht sei eine Fläche des Würfels Beispiel. Man erkennt unmittelbar, daß ihre Symmetrie gekennzeichnet wird durch vier zu ihr senkrechte Symmetrieebenen und eine lotrechte Tetragyre.

Höhe der kristallographischen Symmetrie.

Vor allem wichtig war es aber bei der Erkundung der Bauart im anorganischen Reiche zu wissen, wie hoch die Symmetrieverhältnisse in der Kristallwelt steigen. In der Hinsicht ergab sich eine ganz charakteristische Einengung, insofern als an Symmetrieebenen nur in die Erscheinung treten je 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 oder keine, an Symmetrieachsen nur 2-, 3-, 4- und 6-zählige, also Di-, Tri-, Tetra- und Hexagyralen. Diese Beschränkung liegt im kristallographischen Grundgesetz der Rationalität der Indizes begründet, dem z. B. eine fünfzählige Symmetrieachse widersprechen würde.

Zahl der kristallographischen Symmetrieklassen.

Durch mathematische Folgerungen aus dem kristallographischen Grundgesetz wurde schon 1830 von J. Chr. Fr. Hessel erwiesen, daß 32 Kristallgruppen mit verschiedener Symmetrie im Rahmen der Kristallographie möglich sind.

Über ein halbes Jahrhundert aber blieb seine grundlegend wichtige Studie den Kristallographen unbekannt. Es lag das am versteckten Ort der Veröffentlichung und an der etwas schwerfälligen Art der Darlegungen Hessels. In anderer Art kamen A. Bravais (1849), A. Gadolin (1867), P. Curie (1884), B. Minnigerode (1886) u. a. zum nämlichen Resultat. Bekannt sind von den 32 Kristallklassen bereits 31, andererseits ist keine gefunden, die der obigen Beschränkung sich nicht fügte.

Es kommen also für die kristallographischen Betrachtungen nicht alle möglichen regelmäßigen Raumgruppen in Betracht, sondern zufolge des den Kristallen eigenen Wesens, das sich im Haüyschen Grundgesetz ausdrückt, 32. Eine jede Klasse vereinigt kristallisierte Körper mit bestimmten gemeinsamen Symmetrieverhältnissen. Ein Überblick über diese eingeengte und dabei doch so mannigfaltige Formenwelt sei dem Leser weiter unten dargeboten, nach Kenntnisnahme der höchst praktischen einfachen und übersichtlichen Art, in welcher die Mineralogen in bräuchlicher Weise die Ornamentik von Kristallen im Projektionsbilde darstellen.

VII. Projektion der Kristallgestalten. Unter den methodischen Mitteln des Kristallerforschers spielt die „Projektion" eine Hauptrolle. In der Tat wird die Übersicht der Flächen, des Zonenverbandes und der Symmetrieverhältnisse eines Kristalls durch seine projektionsmäßige Wiedergabe ganz außerordentlich erleichtert. Es handelt sich dabei um eine Darstellung zunächst der Hauptbauelemente, also der Flächen, durch Linien oder Punkte. Eine früher hierfür viel verwandte Linienprojektion rührt von F. E. Neumann (1798—1895) her; sie wurde von G. Rose (1827) aufgenommen und insbesondere von F. A. Quenstedt (1835) eingehend dargelegt und gepflegt, nach dem sie auch oft benannt wird. Bei dieser Quenstedtschen Projektion wird zumeist eine Achsenebene zur Projektionsfläche genommen. So möge sie denn in Fig. 12b, die den triklinen Feldspat der Fig. 12a darstellt, die Durchschnittskanten c : b und c : x′ als Achsen a und b in sich bergen. Die Achse c, gegeben als Kante p′ : p denkt man sich vom Schnittpunkt M schräg nach oben ziehend. Man berücksichtigt im allgemeinen nur den über der Projektionsebene liegenden Kristallteil. Die Projektion besteht aus den Schnittlinien der darzustellenden Flächen mit der Projektionsebene; dabei ist die Regel zu befolgen, jede Fläche soweit sich selbst zu verschieben, bis sie die Achse c in deren Einheit durchzieht. Handelt es sich um eine Gestalt a : b : c, so ist also eine solche Lagenveränderung nicht nötig: eine Linie von a nach b stellt die

Linienprojektion.

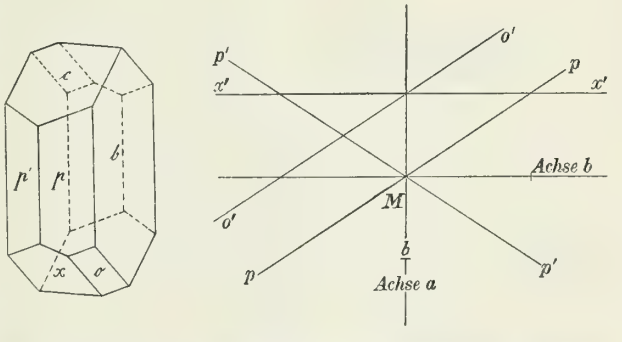


Fig. 12a und 12b. Zeichnung und Quenstedtsche Projektion eines triklinen Feldspats.

Projektion dar. Hingegen wäre z. B. bei $^1/_2$ a′ : b : $^1/_3$ c eine Verlegung nach $^3/_2$ a′ : 3 b : c vorzusehen. Eine Linie von $^3/_2$ a′ nach 3 b wäre die gesuchte Projektion. Verläuft eine Fläche der Achse c parallel, so ist sie bis zum Projektionsmittelpunkt zu führen. Dann liegt natürlich die ganze Achse c, mithin auch der Einheitspunkt in ihr: die Regel ist befolgt.

In ausgezeichneter Klarheit tritt der Zonenverband durch den Umstand heraus, daß sich die Projektionslinien aller tautozonalen Flächen in einem Punkte schneiden, z. B. aller längs der c-Achse laufenden Ebenen im Projektionszentrum M. Parallele, d. h. sich in der Unendlichkeit treffende Projektionslinien besagen gleichfalls Zonengemeinschaft.

Jede Zone ergibt einen Zonenpunkt. Liegt eine Fläche in zwei Zonen, so geht ihre Projektionslinie durch die beiden Zonenpunkte; sie läßt sich also auf Grund dieser Eintragung leicht ableiten, indem man die Schnitte auf den Achsen a und b in der Projektion abmißt oder berechnet und weiterhin bedenkt, daß c von ihr im Einheitspunkt durchschnitten wird bzw. Zonenachse ist.

Punktprojektion. Bei den Punktprojektionen, die man gleichfalls F. E. Neumann verdankt, handelt es sich um die Wiedergabe einer Polfigur auf einer Ebene. Diese Figur wird auf einer mit dem Kristall konzentrischen Kugel erhalten in den Durchstichen von Loten, die vom Mittelpunkt des Kristalls auf seine Flächen gefällt werden.

Es macht sich also hier die schon von Bernhardi (1807) betonte Wichtigkeit der Flächennormalen zur Kennzeichnung der Flächenlage geltend. Natürlich gewinnt man den nämlichen Flächenpol, wenn man die betreffende Kristallfläche parallel sich selbst bis zur Tangierung mit der Kugel verschiebt. Hat man so die Schar der Lote auf den Kristallflächen, nach Bedarf auch andere Richtungen, in der Polfigur dargestellt, so gilt es nunmehr, diese Figur auf eine schicklich gewählte Ebene zu projizieren. Dafür sind von F. E. Neumann mehrere Weisen angegeben und auch jetzt noch in der kristallographischen Praxis üblich.

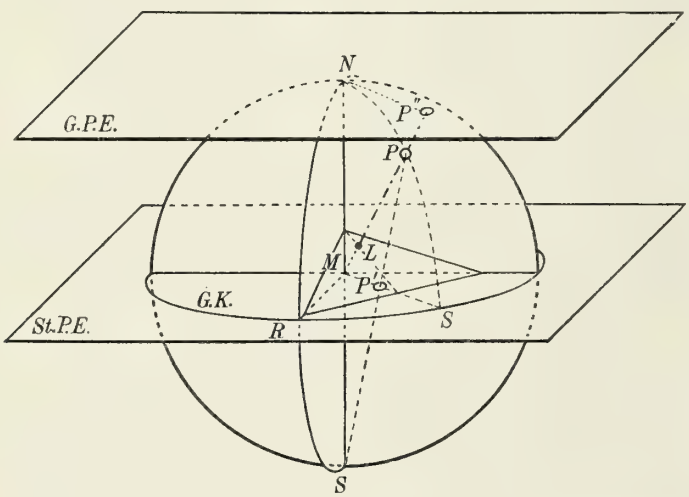


Fig. 13. Erläuterung der stereographischen und der gnomonischen Projektion.

Stereographische Punktprojektion. Bei der stereographischen Wiedergabe geht die Projektionsebene durch den Kugelmittelpunkt. Sie möge horizontal angenommen werden. Auf ihr, dem Grundkreise G. K. der Fig. 13, ergeben sich die Projektionen durch geradlinige Verbindung der Polfigurpunkte P mit dem Tiefsten S der Kugel. Die

Durchstiche P′ dieser Geraden auf dem Grundkreis bilden die gesuchten Projektionen. Die Pole der oberen Kugelhälfte stellen sich innerhalb des Grundkreises dar; die Projektionen der vertikalen Flächen liegen auf ihm, die der unteren Kugelhälfte befinden sich außerhalb seines Bereiches. Man kann sie aber auch innerhalb des Projektionskreises zur Darstellung bringen, indem man in Gadolinscher Art die Pole der unteren Halbkugel mit dem oberen Kugelpol verbindet.

Folgende geometrische Umstände machen die stereographische Projektion zu einem äußerst wertvollen, einfachen kristallographischen Hilfsmittel.

1) Alle Kreise auf der Kugel ergeben in ihrer stereographischen Projektion wieder Kreise. 2) Die Winkelverhältnisse auf der Kugel lassen sich aus der Projektion ablesen. 3) Die Projektion eines sphärischen Dreiecks der Kugel ergibt ein entsprechendes Dreieck, in welchem die Seiten das Maß sind für den Winkel der Lote auf den Kristallflächen und in dem die Winkel das Supplement der Kantenwinkel der drei Flächen zu 180^0 angeben. 4) Die Polfigur einer beliebigen Zone, kontinuierlich gedacht, kennzeichnet sich durch einen Großkreis, somit ist die Projektion eines Zonenkreises nach Satz 1) wiederum ein Kreis, und zwar geht er durch zwei sich diametral gegenüberliegende Punkte des Grundkreises. Die Projektion der Zonenachse steht natürlich um 90^0 von jedem Punkte des Zonenkreises ab.

Wulffsches Netz zur Herstellung von Projektionsbildern.

Zu dieser Einfachheit der Wiedergabe von architektonischen Verhältnissen der Kristalle kommt nun noch, daß die Anfertigung und Verwertung der stereographischen Projektion ganz außerordentlich erleichtert werden kann, wenn man, statt geometrische Konstruktionen auszuführen (über die man ev. in Lehrbüchern nachsehen möge), sich eines von B. Hecht (1893) und G. Wulff (1902) vorgeschlagenen Hülfsnetzes bedient.

Gnomonische Projektion.

Die gnomonische Projektion F. E. Neumanns hat eine reiche Anwendung besonders bei den Studien von V. Goldschmidt und seinen Schülern gefunden. Kennzeichnend ist daß die vom Krystallmittelpunkte gefällten Flächenlote unmittelbar auf einer Projektionsebene aufgefangen werden; man benutzt als solche zumeist die den obersten Kugelpunkt N tangierende horizontale Fläche G. P. E. (Fig. 13 S. 564); auf ihr stellen die Durchstichpunkte P″ der Flächenlote die Projektionspunkte dar. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß nunmehr die Projektionspunkte einer Zone auf einer Geraden liegen, wodurch eine sehr einfache Übersicht dieses wichtigen Umstandes gegeben ist. Eine Fläche in zwei Zonen ergibt sich leicht im Durchschnittspunkte der Zonengeraden. Somit projiziert sich eine horizontale Fläche im Mittelpunkt der Projektionsfigur; die Projektionen vertikaler Ebenen fallen in die Unendlichkeit, können also nicht dargestellt werden. Man deutet sie durch Pfeile auf Richtungslinien an. Zur bequemeren Eintragung und Benutzung der Punkte kann man ein Hülfsnetz verwenden, das Hilton (1904) entworfen hat.

VIII. Kristallzeichnungen. Die Durchsicht der mineralogischen Literatur zeigt eine Fülle schöner Zeichnungen oft reich mit Flächen geschmückter Kristalle, an deren Wiedergabe auch ein Künstlerauge Gefallen finden würde.

Meister in der Hinsicht waren und sind z. B. J. B. Romé de l'Isle, R. J. Haüy, F. Mohs, Chr. S. Weiß, A. Schrauf, B. A. M. Sadebeck, K. F. Naumann, P. Groth, J. Strüver, G. v. Rath, V. Goldschmidt, S. L. Penfield u. a. m.

Bei der Strenge kristallographischer Formen lassen sich insbesondere idealisierte Zeichnungen verhältnismäßig leicht herstellen; ein ausgezeichnetes Hilfsmittel sind dabei die projektionsmäßigen Darstellungen der Kristalle, mit ihren die Gestalten versinnbildlichenden Linien oder Punkten, aus denen sich die Figuren entweder in perspektivischen Bildern oder in einer flachen Projektionsart gewinnen lassen. Bei den perspektivischen Figuren gibt man die parallelen Kristallkanten im Gleichverlauf wieder, denkt sich also den Augenpunkt unendlich weit entfernt.

IX. Kristallberechnung. Zur allgemeinen Orientierung des Lesers über die üblichen geometrisch-kristallographischen Berechnungen genügen wenige Hinweise. Auch auf diesem Gebiete ist mehr und mehr eine Verallgemeinerung und außerordentliche Vereinfachung der Methoden möglich geworden, zumal durch Anwendung der stereographischen Projektion. Es sei im übrigen bei der Gelegenheit vermerkt, daß diese schöne und einfache Symbolisierung der Kristallformen auch eine schnelle graphische Ermittlung von kristallonomischen Zahlen gestattet, wenn es auf eine Genauigkeit nach Minuten und zweiten Dezimalen nicht ankommt. Von Interesse sind in der Hinsicht instrumentelle Vorrichtungen, an denen man mit großer Sicherheit früher rechnerisch ermittelte kristallographisch wichtige Umstände ablesen kann, z. B. solche zur Auflösung sphärischer Dreiecke. Auch mit Hülfe gnomonischer Projektion lassen sich einschlägige Aufgaben leicht lösen.

Hauptaufgabe der Kristallberechnung.

Bei der Kristallberechnung kommt es wesentlich darauf an, aus Messungen von Winkeln die Grundmaße, also das Achsenverhältnis festzustellen und die Indizes der am Kristallbau auftretenden Flächen zu erkennen.

Legen wir den allgemeinen Fall eines triklinen Systems zugrunde, so ist zur Ermittlung der Winkel α, β, γ zwischen den drei Achsen und ihres Längenverhältnisses a : b : c die Kenntnis von fünf unabhängigen Angularmessungen nötig. Bei den Systemen mit höher symmetrischem Achsenkreuz verringert sich diese Zahl nach dem Maße der schon von Natur aus gegebenen Konstanten und zwar im monoklinen System auf 3, im orthotrimetrischen auf 2, im trigonalen, tetragonalen und hexagonalen auf 1 und im isometrischen System auf 0; in letzterem sind die Grundmaße $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$; a : b : c = 1 : 1 : 1.

Eine früher vielgeübte einfache, zwar etwas umständliche, indes wegen der nötigen Raumvorstellungen für den Anfänger recht lehrhafte Methode der Kristallberechnung besteht in der Verwertung von Winkeln, welche von Fläche zu Fläche gemessen sind, mittels sphärischer Dreiecke, die man um die Kristallecken legt, und in denen man zur Weiterführung der Rechnung nötige Stücke ermittelt. Man geht dann in die ebenen Dreiecke über, die das Achsenkreuz in Verbindung mit passenden Kristallkanten liefert, und gewinnt so die Grundmaße des Kristalls. Dabei werden die Verhältnisse natürlich um so einfacher, je

regelmäßiger das Achsenkreuz ist. Besonders C. F. Naumann und C. Klein haben in ihren Lehrbüchern diese Art der Berechnung in ausführlichster Art erörtert.

Eine zweite Methode wurde auf die Ausnutzung stereographischer Projektionen gegründet, deren sphärische Dreiecke, wie S. 565 vermerkt ist, Flächen und Kantenwinkel der Kristalle in sich schließen. Aus bekannten Stücken können daher mit Hilfe sphärischer Trigonometrie unbekannte berechnet werden, gleichwie das Achsenverhältnis und die Größe der Indizes sich aus einfachen Beziehungen ergeben.

Besonders bündig stellt sich die Rechnung bei Benutzung der Längenwinkel und Polardistanzen der Flächen. (Vgl. S. 555.) Es lassen sich dann die wichtigsten Operationen der Kristallberechnung mit wenigen Formeln bewältigen, worüber nähere Erörterungen z. B. bei G. Wulff (Zeitschr. f. Kristallographie 1902) oder auch bei H. E. Boeke (1911, Anwendung der stereographischen Projektion) nachzulesen sind.

X. Allgemeine Übersicht der Systeme und Klassen der Kristalle. Herleitung der Kristallklassen.

Die Ableitung der sieben Kristallsysteme und der in ihrem Rahmen möglichen 32 Klassen ist ein besonderer Fall der allgemeineren Aufgabe, sämtliche theoretisch mögliche Verbindungen von Symmetrieeigenschaften ausfindig zu machen, mit anderen Worten alle denkbaren regelmäßigen Punktsysteme zu bestimmen. Seine eigene Art erhält das Problem im anorganischen Reiche der Natur durch die Beschränkung, die das kristallographische Grundgesetz mit sich bringt, unter dessen Zwange, wie erwähnt, in der Formenwelt der Kristalle insbesondere nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Symmetrieachsen möglich sind.

An der Lösung der allgemeinen mathematischen und der spezielleren kristallographischen Aufgabe haben sich viele Forscher versucht; es seien insbesondere W. Barlow, H. Baumhauer, F. Becke, A. Bravais, P. Curie, E. v. Fedorow, Ch. Friedel, A. Gadolin, P. v. Groth, J. F. Ch. Hessel, Th. Liebisch, B. Minnigerode, C. Rohn, E. Sommerfeldt, G. v. Tschermak, C. Viola genannt. Die erste vollständige Ableitung der Kristallklassen wurde 1830 von J. F. Ch. Hessel (1796—1872) ausgearbeitet. Es ist hier nicht der gegebene Ort, den speziellen Darlegungen dieser Forscher zu folgen. Nach der Herauskehrung des gemeinsamen Ergebnisses, daß 32 durch verschiedene Symmetrie gekennzeichnete Kristallklassen möglich sind, ist es vielmehr die nächste Aufgabe, die Mannigfaltigkeit der kristallographischen Welt in ihrer Ordnung nach Systemen (Syngonien) vorzuführen, die sich als Hauptabteilungen ergeben haben. Es sind ihrer sieben: die trikline, monokline, orthotrimetrische (rhombische), trigonale, tetragonale, hexagonale und isometrische (reguläre) Bauart. Eine jede Syngonie ist gewissermaßen durch ein besonderes inneres Baugerüst, das Achsenkreuz, gekennzeichnet, ausgenommen das trigonale und das hexagonale System, die auf ein gemeinsames Achsenkreuz bezogen werden können.

Das Wesen zunächst der triklinen Bauweise tritt im Achsenkreuz der Fig. 14a heraus; es ist aus drei ungleichen, schief zueinander verlaufenden Armen zu- Die sechs Achsenkreuze.

sammengesetzt. Schon höher symmetrisch zeigt sich Fig. 14b als Symbol des monoklinen. Auch hier sind a, b, c verschieden, aber nur a und c stehen schräg aufeinander, α und γ bilden 90°. Ähnlich, nun aber auch mit β = 90° stellt sich das orthotrimetrische oder rhombische (Fig. 14c) dar. So ist denn nicht zu verkennen, daß diese drei Baustile Verwandtschaftszüge zeigen; ihr Achsenkreuz ist trimetrisch. Die Unterschiede liegen in seiner unsymmetrischen, monosymmetrischen und orthotrimetrischen Art.

Mit einer anderen allgemeinen Physiognomie treten dem Beschauer die trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Gebilde entgegen. Sie lassen sich auf ein dimetrisches Baugerüst beziehen, in dem eine gebräuchlicherweise vertikal gestellte Achse eine im Kristall sich nicht wiederholende Richtung c darstellt; sie wird mit Recht die Hauptachse genannt. Im trigonalen System ist c eine Trigyre, im tetragonalen herrscht in ihr als Tetragyre oder Tetragyroide die

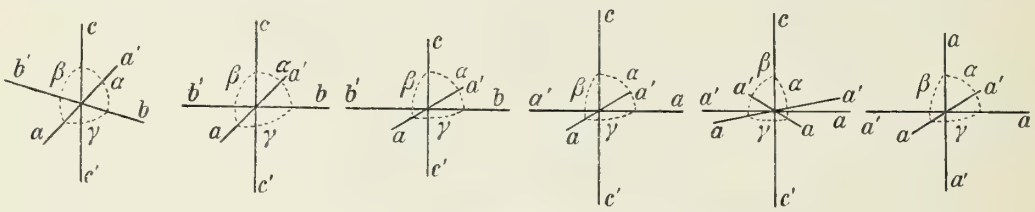


Fig. 14a—f. Achsenkreuze der Kristallsysteme.

Vierzahl, im hexagonalen System stellt sie sich als Hexagyre dar. Das zweite Maß, gegeben durch die horizontalen Nebenachsen a, wiederholt sich in regelmäßiger Aufteilung des Horizontalschnittes, wie es die Fig. 14d und e zeigen. Schließlich ist die prächtige Mannigfaltigkeit des isometrischen Systems zurückzuführen auf ein höchst einfaches Achsenkreuz, das, wie Fig. 14f vorführt, aus drei gleichen, senkrecht zueinander stehenden Armen besteht.

Die fünf Prinzipien kristallographischer Ornamentik.

Die nächste Aufgabe liegt auf der Hand. Es gilt jetzt die Baugerüste mittels einer Ornamentik durch Flächen und Flächenkombinationen zu umkleiden. Das läßt sich nach G. v. Tschermak im stufenweisen Aufbau unter die Herrschaft von zunächst fünf Prinzipien bringen. Zuerst besteht die kristallonomische Möglichkeit, daß jede Fläche für sich, ganz unabhängig von andern, dasteht. Offenbar handelt es sich dann um die niedrigst symmetrische Stufe. Weiter aber mag sich zu jeder Fläche eine parallele Gegenfläche gesellen; oder es findet sich eine Fläche hemitrop wieder, d. h. sie deckt sich mit einer zweiten, wenn eine 180°-Drehung um eine zur Durchschnittskante senkrechte Achse ausgeführt ist, auch kann eine Fläche spiegelbildlich wiederkehren, und schließlich ist es möglich, daß sie und ihr Spiegelbild mit parallelen Gegenflächen ausgestattet sind.

Figürlich stellen sich diese fünf Formen der Flächenanlage anschaulich so vor, wie es die Fig. 15 zeigt.

Eine nähere Betrachtung lehrt, daß die fünf elementaren Stufen der Kristallornamentik die zwei Klassen des triklinen und die drei des monoklinen Systems versinnbildlichen. In den hinsichtlich ihres Zonenbaues immer

mannigfacher sich gestaltenden übrigen Kristallsystemen kehren die fünf Typen sich am selben Kristalle wiederholend, wieder. Alles zusammen bildet die Reihe der 32 Bauarten in der anorganischen kristallenen Welt.

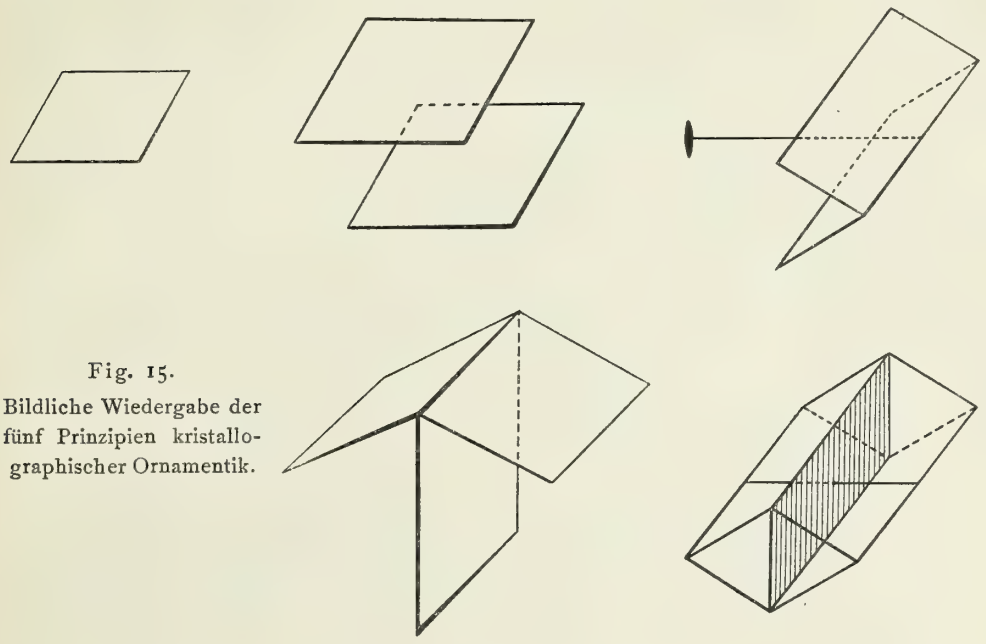


Fig. 15.
Bildliche Wiedergabe der fünf Prinzipien kristallographischer Ornamentik.

XI. Kristallformen innerhalb der Klassen. Um das Endziel zu erreichen, d. h. die Flächen in ihrem ganzen Wechsel der Erscheinungen, wie er in den 32 Klassen jeweils möglich ist, zu entfalten, ist nur nötig, einen figurativen Punkt, der in den Projektionsbildern der Fig. 16 durch einen Kreis gegeben ist, in alle möglichen charakteristisch verschiedenen Stellen des sphärischen Dreiecks wandern zu lassen, das ihn umschließt; das sind natürlich die Lagen auf den drei Seiten des Dreiecks, in seinen drei Ecken und im Innern des Feldes. Stets sind somit sieben Fälle gegeben. Läßt man alsdann die Symmetrie der betreffenden Kristallklasse walten und trägt die ihr entsprechenden weiteren Pole in das Projektionsbild ein, so erstehen in einfachster Anschaulichkeit die jeweils sieben Formen der Gruppe.

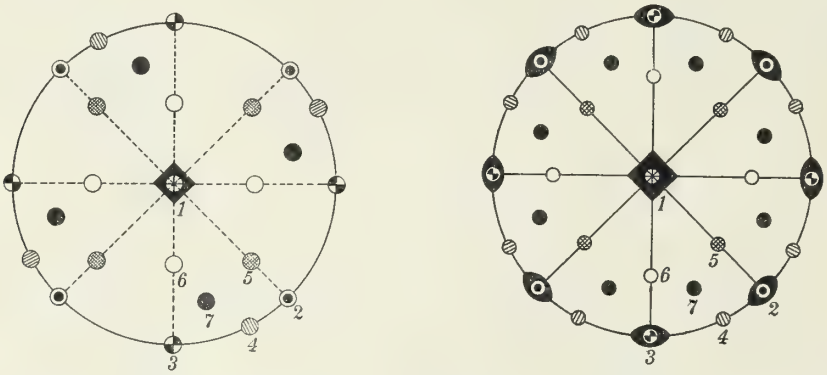
Als Beispiel für diese kristallographische Formenentwicklung möge die Stufe II des tetragonalen Systems erörtert werden, deren Bauregel in Fig. 16a gekennzeichnet ist. Danach herrschen in diesem Stil als Symmetrieelemente die erzeugende Tetragyre und eine horizontale Symmetrieebene. Ein kleinster durch eines der acht Dreiecke bestimmter Bauteil diene als Ausgang, und so wandere der darstellende Punkt in die Lage 1 als Repräsentant zur Tetragyre senkrechter Flächen. Der Erfolg ist die pinakoidal gestaltete tetragonale „Basis“. Die Lage 2 gleichwie 3 und 4 verlangen vierfache Gruppierung der nun vertikal stehenden Flächen, wie es die in tetragyrischer Wiederholung gesetzten Punkte angeben: die Ergebnisse sind das tetragonale Prisma erster Stellung (2), zweiter Stellung (3) und dritter Stellung (4). In Lage 5 liefert der tetragyrisch wiederholte

und nach der horizontalen Symmetrieebene gespiegelte Punkt eine tetragonale Bipyramide erster, in Lage 6 eine solche zweiter und in Lage 7 eine dritter Stellung.

Alle diese allgemeinen Formen sind in der Stufe II des tetragonalen Systems möglich. Natürlich stehen zur Ornamentik im besonderen eine große Schar der drei Arten von Bipyramiden zur Verfügung, wechselnd mit der Neigung ihrer Flächen zur Tetragyre. Eine Beschränkung ist nur durch das kristallographische Grundgesetz gegeben: alle Formen müssen Rationalität ihrer Indizes zueinander aufweisen.

Gemeinsamkeit von Formen in verschiedenen Kristallklassen.

Bei der Entwicklung des Formenreichtums der verschiedenen Kristallklassen zeigte sich alsbald ein weiterer wichtiger Umstand: die Gemeinsamkeit vieler Gestalten in den Abteilungen desselben Systems. Würde es sich z. B. um die Ornamentik der Stufe V der tetragonalen Abteilung handeln, bei der außer den soeben benutzten Symmetrieelementen noch vier vertikale S. E. herrschen (Fig. 16b), so wäre das Ergebnis folgendes: Der nach der nunmehr



16a. 16b.

Fig. 16a und 16b. Entwicklung der Kristallformen im Rahmen der Stufe II und V des tetragonalen Systems.

gültigen Bauregel wiederholt gruppierte Punkt 1 ergibt wie vorhin eine pinakoidale Basis; 2 und 3 liefern abermals tetragonale Prismen und 5 sowie 6 Bipyramiden wie vorhin; 4 und 7 aber lassen neue Gestalten erstehen: ditetragonale Prismen bzw. ditetragonale Bipyramiden.

Daraus erhellt, daß sich aus der Ornamentik eines Kristalls nicht immer erschließen läßt, welcher Symmetriegruppe er angehört. Ein Kristallbau z. B. mit den durch die Punkte 1 2 3 und 5 gekennzeichneten Formen ist beiden erörterten Klassen gemeinsam. Erst das Auftreten von Gestalten 4 bzw. 7 würde näheren Aufschluß darüber geben, ob Stufe II oder V vorliegt. In solchen Fällen der Mehrdeutigkeit hilft zuweilen die Beobachtung der Flächenbeschaffenheit, die wahre Symmetrie ergründen. Z. B. findet man an den Würfeln des Eisenkieses häufig eine Streifung, die auf jeder Fläche längs einem Kantenpaar geht, ein deutliches Zeichen, daß dem Gebilde nur drei senkrecht aufeinanderstehende Symmetrieebenen zukommen. Versagen solche Studien der Oberflächenbeschaffenheit, so decken physikalische Untersuchungen die Symmetrieverhältnisse auf. Später wird von solchen Methoden die Rede sein.

Oberflächenbeschaffenheit von Kristallen als Hinweis auf die obwaltende Symmetrie.

Es ist natürlich hier, wo es sich um Darlegungen allgemeiner Verhältnisse handelt, nicht der Ort, alle die Formen zu schildern, mit denen die Natur die Glieder der Kristallklassen schmückt. Immerhin sei eine kleine Folge von Gestalten gewürdigt, die sich in den kristallographischen Gruppen in niederer und immer höher symmetrischer Art zur Schau stellt.

Beispiel von Kristallformen.

Das einfachste, was zur kristallographischen Ornamentik dient, ist die für sich selbständige Fläche. Man nennt sie ein Pedion. Natürlich besteht sie in Wirklichkeit nicht für sich; eine volle Raumumschließung, der tatsächliche Bestand eines rundum durch Flächen geschlossenen Kristalls also, ist erst durch mindestens vier pediale Formen gegeben. In der Tat aber hat man Stoffe kennen gelernt, es sind die der ersten (asymmetrischen) Stufe des triklinen Systems, die sich lediglich in dieser recht eigenartigen geometrischen Weise geben. In höher symmetrischen Klassen kehrt übrigens das einfache kristallographische Ornament des Pedions neben reicher ausgestalteten Formelementen wieder, so in zwei monoklinen Stufen, sowie im orthotrimetrischen und in den wirteligen Systemen. Natürlich fehlt in solchen Gruppen mit pedialen Formen ein Symmetriezentrum.

Das nächst höhere Formelement im Kristallbau ist die Vereinigung von Fläche und Gegenfläche; man nennt es ein Pinakoid. Seine erste und zwar ausschließlich herrschende Verwendung erfährt es in der zentrosymmetrischen „pinakoidalen“ Klasse, der Stufe II des triklinen Systems. Aber auch sonst erscheint es vielfach gewissermaßen als zweiflächige Abschlußform, so im orthotrimetrischen und in den vielen wirteligen Bauten.

Der Typus des einfachen Sphenoids, eines Flächenpaares mit einer Digyre senkrecht zur gemeinsamen Kante, ist wenig verbreitet. Es erscheint nur im monoklinen System. Fast ebenso selten verwandt findet man im Kristallbau die einfache domatische Form, die sich als spiegelungssymmetrisches Flächenpaar kennzeichnet. Es kommt in zwei Klassen des monoklinen und orthotrimetrischen Systems zur Geltung. Eine häufige Erscheinung hingegen ist das aus vier tautozonalen Flächen rhombischen Querschnitts gebaute Prisma. Mit den Pinakoiden bringt es die ganze prächtige Fülle der so sehr häufigen höchstsymmetrischen monoklinen Bauart zuwege, und auch im orthotrimetrischen System erscheint es als eins der Hauptornamente.

Im übrigen sind diese einfachen Gestalten des Pedions, Pinakoids, Sphenoids, Domas und Prismas auch das Mittel der kristallographischen Ausgestaltung in den höher symmetrischen Gruppen; dem gesteigerten Symmetrierhythmus entsprechend verbinden sie sich hier zu neuen Gestalten. So gibt das schräg zur Hauptachse gelagerte Pedion in trigyrischer Wiederholung eine trigonale Pyramide und entsprechende Formen in anderen Systemen. Gesellt sich zur Wirtelachse eine zu ihr senkrechte Symmetrieebene, so wandelt sich das einfache, dreifach wiederholte Pedion in eine trigonale Doppelpyramide um, herrscht aber anstatt der Trigyre eine Hexagyroide, so entsteht ein Rhomboeder.

Entsprechend ist es in allen anderen Fällen der kristallographischen Formenwelt. Je höher die Forderungen der Symmetrie sich stellen, um so reicher wird

die Gruppierung der Flächen als Bauelementen der vollen Figur. Ist es auf der Stufe I des triklinen Systems die Einzelfläche, die der Ausgestaltung dient, so werden es in der monoklinen Bauart im Höchstfalle bereits vier, im orthotrimetrischen System acht, im trigonalen zwölf, im tetragonalen sechzehn, im hexagonalen vierundzwanzig und im isometrischen achtundvierzig. Die Hexakisoktaeder dieses Systems stellen gewissermaßen die höchste Prachtentfaltung im anorganischen Reiche vor. Wird eine Fläche (hkl) am Achsenkreuz der Gruppe V des isometrischen Systems angelegt, so zieht sie nach den Forderungen der Symmetrie dieser Klasse 47 Schwesterflächen nach sich.

Recht anschaulich kommt das bei den räumlichen Winkelspiegeln zur Geltung, wie sie von A. F. Möbius (1849) erdacht und von E. Heß (1883) in die Kristallbetrachtung eingeführt wurden. Neuerdings hat sie E. A. Wülfing in schönen großen Formaten herstellen lassen und für den Unterricht empfohlen. Sie bestehen aus zueinander nach den Symmetriegesetzen geneigten Spiegeln, in deren Eckräume man entsprechende Flächen stellt. Es ist dann in der Tat außerordentlich überraschend zu sehen, wie sich in solchem Kaleidoskop die Kristallgestalten durch regelmäßigen Reflex in schönster Vollendung darbieten, etwa der Achtundvierzigflächner beim Einschieben eines einzigen Dreiseits in eine Ecke der neun Symmetrieebenen des isometrischen Systems. Natürlich sind im Kaleidoskop nur Kristallgestalten darstellbar, die Spiegelebenen besitzen.

Beschränkung der Kristallornamentik durch das Gesetz der rationalen Indizes.

So mannigfach aber schon nach obigen kurzen Darlegungen die wundervolle Welt der Kristallformen erscheint, so ist sie doch nicht jeder Variation fähig: die straffe Ordnung des Haüyschen Grundgesetzes schließt alles an Gestalten aus, was der Rationalität der Indizes nicht entspricht. Das tritt besonders auffällig beim Wirtelbau in die Erscheinung, dessen Rhythmus nur nach dem Drei-, Vier- oder Sechsmaß geordnet ist. Ein Prisma mit fünf Flächen ist ausgeschlossen, gleicherweise z. B. das platonische Pentagondodekaeder, das Pentagyren besitzt, die auf den regelmäßigen Fünfecken der Umgrenzung senkrecht stehen. Bereits Haüy hat das erkannt.

Auch die Frage, ob nicht ein regelmäßiges Achteck oder Zwölfeck als Querschnittsform einer wirteligen Kristallgestalt beobachtet wird, ist zu verneinen. Hier hat sich die Natur im Reiche der Kristalle durch das Gesetz der Rationalität der Indizes selbst gebunden.

Voll-, Halb-, Viertel- und Achtelflächigkeit.

XII. Holoedrie, Meroedrie und ihre Ermittelung. Schon J. Bernhardi (1807) bemerkte, daß gewisse Formen, z. B. Pyramidenwürfel und Pentagondodekaeder des isometrischen Systems, so zueinander in Beziehung stehen, daß die eine Gestalt gewissermaßen die Halbform der anderen ist. Man gelangt zum Pentagondodekaeder durch regelmäßiges Auslassen der Hälfte der Flächen des Pyramidenwürfels. Natürlich kann man aus ihm auf die Weise zwei Halbformen ableiten, je nach Wahl der Flächenhälfte. Entsprechend liefert, wie Fig. 17 zeigt, das Oktaeder zwei regelmäßige Tetraeder usw.

Chr. E. Weiß und K. F. Naumann haben diese merkwürdigen Beziehungen der Kristallgestalten zueinander umfassend studiert. Kennzeichnet

nach ihnen der volle Körper die Holoedrie, so kann man die Erscheinung der Teilformen Meroedrie und insbesondere die der Halbformen Hemiedrie nennen. Auch der sog. Hemimorphismus läßt sich füglich hierher rechnen; bei ihm bezieht sich die Auswahl halb und halb auf die Enden einer Symmetrieachse, die durch diese Art von Hemiedrie heteropolar wird.

Weiterschreitend, von der Hälfte wiederum die Hälfte nehmend, kommt man in gewissen Fällen zu einer Viertelflächigkeit (Tetartoedrie), und rechnet man das trigonale System als Hemiedrie zum hexagonalen, so läßt sich auch durch die Halbierung des Viertels eine Achtelflächigkeit (Ogdoedrie) verwirklichen. Auf diese Weise von hoch- zu niedersymmetrischen Klassen übergehend, ist es möglich, aus der Holoedrie der Systeme alle übrigen 25 Gruppen zu entwickeln und miteinander in Beziehung zu setzen. Ob aber dies Verfahren lediglich ein didaktisches Interesse hat, oder das molekulare Wesen der Dinge trifft, wird verschieden beurteilt. J. Beckenkamp neigt der letzteren Auffassung zu. Nach seiner der Theorie von Bravais entsprechenden Annahme, lagern die Kristallmoleküle in einem holoedrischen Raumgitter, und durch mehr oder minder vollkommene zwillingsmäßige Vereinigung der Teilchen wird eine bestimmte Stufe der Symmetrie im Rahmen des Systems erzielt. Danach wäre die Möglichkeit gegeben, daß Meroedrien bzw. Holoedrien sich mehr oder minder kräftig kundgeben. Auch V. Goldschmidt und Chr. E. Weiß nehmen abgestufte Hemiedrie an. Nach ersterem und v. Fersmann ist z. B. der Diamant nur schwach hemiedrisch. Ja die Stärke der Meroedrie könnte mit den Entstehungsbedingungen an einem und denselben Mineral wechseln.

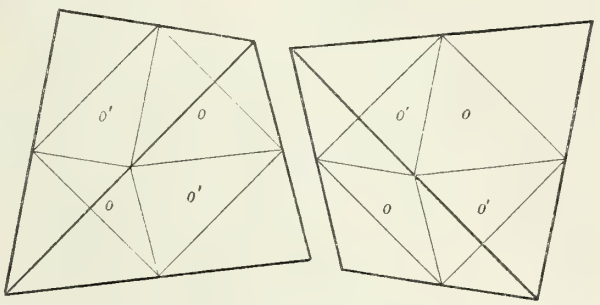


Fig. 17. Ableitung zweier Tetraeder aus dem Oktaeder.

Wesen der Teilflächigkeit.

Von Interesse erscheint in der Hinsicht, daß die Anzahl der zu einer holoedrischen Gruppe gehörigen Stoffe nach den bisherigen Erfahrungen die der meroedrischen Klassen sowohl bei den Produkten der Natur als auch der Laboratorien überwiegt, insbesondere wenn man das trigonale System als holoedrisch auffaßt. Eine Ausnahme macht dabei die vollflächig hexagonale Bauart; sie ist gegenüber der halbflächigen Weise nur selten verkörpert. Indes muß bei dieser gewiß interessanten Frage, welches die durch Häufigkeit bevorzugten Symmetrieklassen der Kristallwelt sind, immerhin noch bedacht werden, daß viele Stoffe auf die etwaige Zugehörigkeit zu einer Meroedrie noch nicht genau untersucht sind. Nicht selten stellen sich teilflächige Substanzen holoedrisch dar, indem sie die für Hemiedrie oder Tetartoedrie kennzeichnenden Flächenornamente nicht tragen. Da erhebt sich aber die wichtige Frage, wie in solchen Fällen die Entscheidung über den Symmetriegrad des Kristallbaues getroffen werden kann. In der Hinsicht ist zu bedenken, daß, wie die geometri-

Verteilung der kristallisierten Körper auf voll- und teilflächige Klassen.

schen Umstände des Wachstums so auch die der Auflösung über solche Symmetriefragen Aufschluß geben können. Man stellt sich also durch den Lösungsprozeß, der sich in das Kristallgebilde in wechselnder Richtung verschieden wirkend hineinarbeitet, neue Ornamente dar, um aus ihnen Schlüsse auf die vorliegende Bauart zu machen.

Ermittelung der geometrischen Symmetrie durch Lösungsvorgänge.

Es handelt sich dabei um Lösungskörper und Ätzfiguren. Zur Herstellung ersterer verwendet man am besten Kugeln, wie das bezüglich Kalkspat von Lavizzari, V. Goldschmidt und F. E. Wright, am Quarz von O. Meyer, S. L. Penfield und A. C. Gill geschehen ist; sie bilden sich zu Körpern um, deren Form die geometrische Symmetrie der Kristallart hervortreten läßt. Beispielsweise liefert eine Steinsalzkugel in wäßriger untersättigter Chlornatriumlösung ein Ikositetraeder, ein Zeichen also der Holoedrie des Stoffes; aus Kalkspatkugeln werden rhomboedrisch-hemiedrische Gebilde. Aber noch mehr als die Lösungskörper sind die Ätzfiguren zufolge der Einfachheit ihrer Herstellung und der Klarheit der Ergebnisse zum Anhalt in der schwebenden Frage geworden. Sie können im allgemeinen ohne weitere Vorbereitungen an ebenen Flächen von Kristallen hergestellt werden. Meist sind es in großer Zahl nebeneinander entstehende mikroskopisch kleine, regelmäßig geformte Vertiefungen (Ätzgruben) oder Erhabenheiten (Ätzhügel). Die Zerstörung setzt also hierbei eigenartiger Weise an bestimmten Punkten der Gestalt ein, während man doch erwarten sollte, daß die Oberflächenschicht der Kristalle gleichmäßig angegriffen würde. Der Grund für diese örtlich konzentrierte Wirkung des Lösungsmittels liegt wohl in kleinen Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues, etwa in submikroskopischen Sprüngen oder Löchern, an denen der Lösungsvorgang beginnt. Vollständig glatte Flächen an Steinsalz oder Quarz lassen in der Tat Ätzfiguren vermissen. Die Ätzhügel oder -vertiefungen haben die nämliche Symmetrie wie die Fläche, auf der sie erscheinen. Gelegentlich kommen allerdings Abweichungen vor, die wohl auf Unregelmäßigkeiten im Kristallbau zurückzuführen sind. Im übrigen wechseln die Figuren oft mit dem Lösungsmittel, gelegentlich auch mit der beim Versuch herrschenden Temperatur; ihr Symmetriecharakter bleibt derselbe.

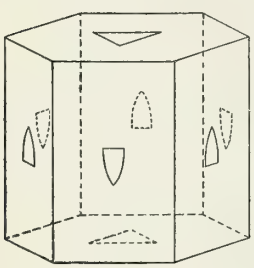


Fig. 18. Ätzfiguren an Kalkspat.

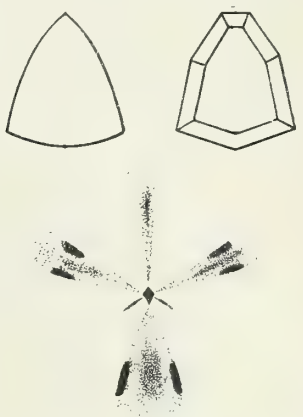
Um ein Beispiel der Verwertung solcher vor allen von H. Baumhauer, F. Becke u. a. studierten Lösungserscheinungen zu geben, sei hier über die Salzsäureätzung am Kalkspat berichtet. Recht oft erscheint er in Form der Fig. 18, die durchaus mit der hohen Symmetrie der holoedrischen Klasse des hexagonalen Systems verträglich ist. Der Versuch zeigt aber, daß nicht, wie dann vorauszusetzen wäre, eine wagerechte Symmetrieebene und dazu sechs sich rhythmisch wiederholende senkrechte die Geometrie des Minerals beherrschen, vielmehr daß an Symmetrieebenen nur drei vertikale vorhanden sind, denn die Figuren auf der Basis sind trisymmetrisch und die auf den Prismenflächen werden, wie das Bild zeigt, nur durch eine einzige Ebene spiegelbildlich geteilt;

auf den Abschlußflächen oben und unten liegen die Dreiecke verwendet, durch die Kanten der Säule kann keine Symmetrieebene gelegt werden. Als Deckbewegungsachsen treten in ausgezeichneter Deutlichkeit eine vertikale Triygre, die zugleich eine Hexagyroide ist, und drei Digyren senkrecht zu den Prismenkanten heraus; das Symmetriezentrum ist vorhanden.

Noch in anderer Weise haben die Ätzfiguren über die Baueigentümlichkeiten von Kristallen Aufschluß gegeben, insofern sie Verwachsungen, so den Zwillingsaufbau, durch die mit den Individuen wechselnde Lage der Lösungsformen aufdecken. Auch macht sich eine etwaige Aggregierung von Körnern beim Lösungsvorgange gut kenntlich, da der chemische Angriff zunächst an den Grenzen der Teilchen kräftig einsetzt und Umrandungsrillen entstehen läßt.

Wie ein Ätzen wirkt gelegentlich eine Entwässerung; so findet man es recht hübsch bei leicht durch Erwärmen getrübten Spaltblättchen von Gips; sie sind mit höchst zierlichen regelmäßig gestalteten Verdunstungsfiguren übersät. Auch die im Zusammenhange mit den Ätzerscheinungen stehenden Lichtfiguren sind ein recht praktisches Mittel zur Feststellung der Kristallsymmetrie geworden. Man erblickt sie auf geätzten Flächen bei der Durchsicht nach einer Lichtquelle oder im Reflex. Bei geeigneter Versuchsanordnung geben sie die Symmetrie der betreffenden Kristallfläche in der Anordnung zierlicher heller Punkte und Streifen wieder.

Entwässerungsfiguren.



Lichtfiguren.

Mannigfaltigkeit der Ornamentik bei derselben Kristallart.

Fig. 19a, b Ätzfiguren und Fig. 19c Lichtfigur auf einer Rhomboederfläche von Kalkspat.

XIII. Wechsel der Kristallgestalt. Es erscheint selbstverständlich, daß die Molekularanordnung der Kristalle gleicher mineralischen Art, z. B. die Struktur aller Kalkspate, aller Eisenkiese, aller Diamanten jeweils dieselbe ist. Die Gestalt hingegen, welche den innerlich stets gleichartigen Molekelhaufen dieser Minerale gegen die Außenwelt abgrenzt, wechselt in oft bunter Mannigfaltigkeit. Höchst lehrreich in der Hinsicht ist ein Blick auf Kalkspatausstellungen in größeren Schausammlungen. Die Verschiedenartigkeit der Erscheinungen ist in der Tat erstaunlich.

Dieser Wechsel der Oberflächenentwicklung muß wesentlich auf Beziehungen beruhen, die zwischen dem konstanten inneren Bau und den Variabeln der Umgebung bestehen. In der Tat hat man einen Hauptfaktor für die verschiedene Ornamentik der Fassade von Kristallgebäuden in den Lösungsgenossen gefunden; das sind die chemischen Stoffe, die außer der sich ausscheidenden Substanz an einer Lösung teilnehmen. Schon S. 540 ist auf die große Verschiedenheit der Formentwicklung von Chlornatrium hingewiesen, das aus sonst von Beimengungen freiem Wasser in Würfeln kristallisiert, das aber nach F. Ritzel aus mit Harnstoff zu 12,5% versetzter Lösung sich in Kuboktaedern bildet und bei Verwendung 40% Harnstoff führenden Lauge in reiner Oktaederform ausfällt. Durch entsprechende Verfahren kann man Alaun nach Belieben in

Lösungsgenossen als Ursache wechselnder Kristallentwicklung.

Würfeln oder in Oktaedern züchten. Und so liegt es denn nahe, den Grund der wechselvollen Gestalt des natürlichen Kalkspats und anderer Minerale in der verschiedenen Zusammensetzung der Lösungen zu sehen, in denen sie entstanden.

Natürlich befriedigt der obige, rein tatsächliche Zusammenhang noch nicht. Zur Vertiefung der Erkenntnis dieser in der Mineralwelt so bedeutsamen Erscheinung ist es angebracht, sich den Vorgang des Kristallwachstums nach P. v. Groth, A. Johnsen, H. Gerhart u. a. näher vorzuführen.

Theoretische Vorstellungen und experimentelle Erfahrungen.

Denkt man sich als erste feste Bildung einer verdunstenden Lösung einen winzigen Kristall, etwa von Oktaederform, so vollzieht sich seine Vergrößerung erfahrungsgemäß durch schaliges Absetzen weiterer Kristallsubstanz um den Kern. Einen Anhalt für die Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen gibt die Ausmessung ihres Abrückens vom Kristallmittelpunkt, dem Urpunkte A. Johnsens. Da alle Flächen eines Oktaeders gleichartig sind, müssen sie es auch bezüglich der Wachstumsgeschwindigkeit sein; man wird also erwarten, daß die Ebenen des sich vergrößernden Oktaeders stets gleiche Urpunktsdistanz haben. Die Erfahrung zeigt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Daher müssen andere Umstände mitspielen. Das sind nun wohl die Zufälligkeiten der Konzentrationsströmungen in der Lösung und die Lage des Kristalls zu ihnen.

Sind mehrere Gestalten an einem wachsenden Kristall vertreten, so wird es außer von solchen beiläufigen Umständen von dem Verhältnis ihrer Wachstumsgeschwindigkeiten abhängen, welche Form die Vorherrschaft gewinnt. Es ist das natürlich die mit kleinster Auflagerungsgeschwindigkeit; denn sie bleibt dem Mittelpunkt des Kristalls am nächsten, schneidet also letzteren mit größter Fläche nach außen ab. Die langsamst vorrückenden Ebenen werden allmählich andere überwuchern können, z. B. mag ein Oktaeder den Würfel zurückdrängen und schließlich verschwinden lassen. Eine Kugel wird beim Wachstum sich anfangs mit verschiedenartigen ebenen Flächen bedecken, bis am Ende vielleicht eine Gestalt allein herrscht. Derartige Kristallisationen sind z. B. von A. Rauber (1895) am Alaun angestellt.

Eine Erklärung dieser Umstände versuchte P. Curie (1885). Nach ihm wird vom wachsenden Kristall ein Minimum der Oberflächenenergie in Berührung mit seiner Mutterlauge erstrebt, wofür die Kapillaritätskonstante ein Maß ist. Beim Steinsalz der Kombination Würfeloktaeder würde also das Produkt $a \cdot w + b \cdot o$ ein Minimum sein, wo a die Kapillaritätskonstante des Würfels mit der Oberfläche w ist und b und o entsprechend für das Oktaeder gelten.

Eine Formel für die Umstände des Wachstums und entsprechend der Auflösung hat auch W. Nernst aufgestellt. Es liegt ihr die Auffassung zugrunde, daß sich mit größter Geschwindigkeit (unendlich viel schneller, als ein Ausgleich durch Diffusion zustande kommen kann) an der Oberfläche der festen Substanz eine gesättigte Lösungsschicht bildet, von der aus fortgesetzt Substanz in die untersättigte Lösung abströmt. Maßgebend für eine Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit ungleichartiger Kristallflächen wären danach

die Dicke δ der an der Grenze der Kristalle sich momentan bildenden gesättigten Lösungsschicht, und fernerhin die Löslichkeit der betreffenden Substanz. Nach Untersuchungen von Nernstschen Schülern und von F. Ritzel tritt bald die eine, bald die andere Größe in den Vordergrund. δ scheint sehr stark wechseln zu können; für die Löslichkeit wird man von vornherein keine großen Unterschiede der Flächen erwarten. Immerhin gelang es F. Ritzel am Steinsalz solche Differenzen aufzufinden. Nach ihm ist der Würfel dieses Salzes in einer Chlornatriumlösung weniger löslich als das Oktaeder; in harnstoffhaltiger Lauge ist es umgekehrt. Wie nun von zwei Modifikationen eines Stoffes die weniger lösliche die beständigere ist, so gilt das für die Würfel- bzw. Oktaederentwicklung entstehender oder wachsender Kristalle. In reiner NaCl-Lösung ist der weniger lösliche Würfel, in harnstoffhaltiger das dann weniger lösliche Oktaeder stabil. Der einfache direkte Beweis, daß z. B. eine durch Steinsalzwürfel gesättigte Lösung Oktaederflächen angreift, steht allerdings noch aus.

Ersichtlich liegen die Verhältnisse der Flächenausbildung unter dem doppelten Einfluß des Curieschen Prinzips und dem der Löslichkeitsunterschiede verschiedener Flächen verwickelt. Weitere Studien sind zur Klärung erforderlich.

Statistik des Auftretens von Kristallformen.

Hand in Hand mit den theoretischen Erwägungen müssen natürlich statistische Untersuchungen über das Auftreten der Flächen und ihres Zusammenvorkommens gehen. Daß es in der Kristallwelt in der Hinsicht eine gewisse regierende Gesetzmäßigkeit gibt, wurde schon 1874 von G. Junghann erkannt, später haben vor allem V. Goldschmidt, ferner H. Baumhauer, E. v. Fedorow und E. Sommerfeldt recht beachtenswerte einschlägige Regelmäßigkeiten in der Ornamentik von Kristallen aufgefunden. Geht man von passend gewählten Grundformen (100); (010); (001) aus, so lassen sich durch Addition der gleichstelligen Indizes zweier Flächen bekanntermaßen weitere tautozonale Gestalten ableiten, wie das folgende Schema zeigt: **(100)** (110) **(010)**; **(010)** (011) **(001)**; **(100)** (101) **(001)**. Durch zweite, dritte, vierte und noch weitere Wiederholung des Verfahrens kommt man zu neuen theoretischen Reihen z. B. zu (100) (210) (110) (120) (010), und die Erfahrung bekundet, daß die Verknüpfung von tautozonalen Flächen durch solche Differenzierung in der Tat bei der Ausgestaltung der Kristalle eine Rolle spielt. Natürlich werden die Indizes der höheren Ableitungen immer größer und damit die Flächen im allgemeinen weniger wahrscheinlich.

Vielfach ist der Bau der Zonenreihe unsymmetrisch. Man hat dann gewissermaßen eine schwache Ausgangsfläche und eine stärkere Zielfläche, bei deren Annäherung sich die Formen in der Zone häufen.

Komplikations-Gesetze.

Den grundlegenden Einblick in diese bedeutsamen Verhältnisse hat V. Goldschmidt durch die Aufstellung seines Gesetzes der Komplikation geschaffen; es läßt sich in kürze folgendermaßen kennzeichnen. Denkt man sich die Kristallflächen als Zeugen von Kräften, die von den Kristallpartikeln ausgehen und jeweils senkrecht zu den Flächen gerichtet sind, so mögen in Fig. 21 MA und MB die Richtungen dieser Kräfte bezüglich der Haupt- (oder

Primär-) flächen A und B der Fig. 20 vorstellen. Aus diesen Primärkräften MA und MB leiten sich andere Kräfte und damit zu diesen senkrecht stehende Kristallflächen leicht ab, so aus Ma (der Hälfte von MA) und aus Mb (der Hälfte von MB) die Resultante Mc, zu der senkrecht die Fläche C steht. Weiter können $^1/_2$ Ma und $^1/_2$ Mc zu Md zusammentreten, sowie $^1/_2$ Mc und $^1/_2$ Mb zu Me, entsprechend den Flächen D und E in Fig. 20. Ebenso leiten sich die Formen F, G, H, J in derselben Figur ab. Ersichtlich wird die Rangordnung dieser Flächenserien immer geringer; des weitern ist selbstverständlich, daß die Ornamentik des Kristalls der Fig. 20 genau so wie es oben bezüglich der Zone AB vollzogen ist auch hinsichtlich der Zonenfolge an den Kanten zwischen K und B sowie zwischen K und A geschehen kann.

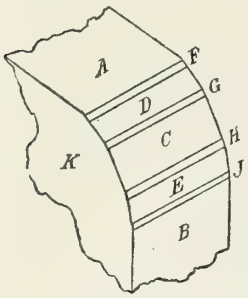


Fig. 20. Flächenserie in einer Zone. (Nach V. Goldschmidt.)

Solche Verhältnisse lassen sich nach V. Goldschmidt sehr anschaulich in gnomonischer Projektion übersehen. Man fängt dabei alle vom Kristallmittelpunkt M auf die Flächen gefällten Lote auf einer Ebene auf, in der die Zone AB durch die Linie AZ (parallel MB) in Fig. 21 gekennzeichnet sei. MA sticht auf AZ in 0 ein, MB in ∞, Mc in C mit dem Abstande AC = MB = 1. Dann ist AD = $^1/_2$, AE = 2.

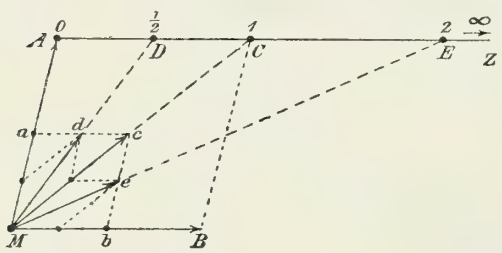


Fig. 21. Flächenserie einer Zone in gnomonischer Projektion. (Nach V. Goldschmidt.)

So stellt sich heraus, daß die Lage der in Rede stehenden tautozonalen Flächen A, D, C, E, B durch die Zahlen 0 . $^1/_2$. 1 . 2 . ∞ dargestellt wird; sie bilden eine harmonische oder (wenn vollständig) Normalreihe Goldschmidts. Nach ihm spielen in der Kristallwelt folgende Reihen eine ausschlaggebende Rolle. $N_0 = 0 . \infty$ (das sind A und B für sich in Fig. 20); $N_1 = 0 . 1 . \infty$ (A, C, B in Fig. 20); $N_2 = 0 . {}^1/_2 . 1 . 2 . \infty$ (A, D, C, E, B in Fig. 20) und $N_3 = 0 . {}^1/_3 . {}^1/_2 . {}^2/_3 . 1 . {}^3/_2 . 2 . 3 . \infty$ (alle tautozonalen Flächen in Fig. 20). Weiter geht die Differenzierung in der Regel nicht. Zwar kommen bei sehr flächenreichen Kristallen, wie Kalkspat, in einer Zone gelegentlich zusammen oder an verschiedenen Kristallen weit mehr Formen vor, als diesen harmonischen Reihen entspricht, die Betrachtung des Projektionsbildes zeigt in solchen Fällen indes, daß die zwischen den Endpunkten der Zone gespannten Linien in Strecken mit zahlreichen Projektionspunkten und leere Teilstrecken zerfallen. Betrachtet man jede Strecke für sich, indem man ihren Anfang und ihr Ende zu 0 bezw. ∞ in obiger Darlegung macht, so findet man nach V. Goldschmidt das Komplikationsgesetz wieder bestätigt. Die kristallographische Formel für diese Transformation ist sehr einfach, nämlich $p = \frac{z - z_1}{z_2 - z}$, in der z_1 und z_2 das alte Anfangs- bezw. Endglied und z das umzuformende Glied bedeutet. Flächen

z. B. mit $z = 1.{}^4/_3.{}^3/_2.{}^5/_3.2$ geben in der Verwandlung nach obiger Formel $0.{}^1/_2.1.2.\infty$, erweisen sich also nach dem Gesetz der Komplikation angeordnet.

Diese harmonische Verknüpfung der Glieder kristallographischer Flächenserien durch Komplikation ist im übrigen, wie V. Goldschmidt in vergleichenden Studien fand, der Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit, die sich in umfassendem Maße auch sonst geltend macht, so im Reiche der Musik, der Farben und in der Anordnung der planetaren Sternenwelt.

XIV. Verzerrung und Verkümmerung von Kristallformen. Bei den bisherigen Betrachtungen galt es im allgemeinen dem Ideal der Entwicklung: Ebenen umgrenzen den kristallographischen Bau derart, daß alle gleichberechtigten Flächen gleich weit vom Mittelpunkte des Körpers abliegen und somit gleich groß sind. Der Fall wird für gewöhnlich in den Modellen, die K. v. Linné (1707—1778) in unsere Wissenschaft einführte, wiedergegeben. In Wirklichkeit entspricht die Begrenzung der Kristallmasse nur in seltenen Fällen diesem Ideal. Die Zentraldistanz gleichberechtigter Flächen ist meist verschieden, die Kristallform mithin verzerrt. So gibt es Goldkristalle, die durchaus nicht das Rundliche zeigen, das den idealen isometrischen Formen eigen ist, die vielmehr sehr dünne Blättchen nach einer Oktaederfläche sind, Rotkupfererzwürfel, die wie lange, zarte, tetragonale Säulen mit Basis erscheinen, und Bergkristalle von orthotrimetrischem, monoklinem oder triklinem Habitus. Schon Agricola (1490—1555) waren solche Mißbildungen des Quarzes aufgefallen; er erkannte, daß am Bergkristall oft eine breite Säulenseite einer schmalen gegenüberliegt. Indes bei diesem wie bei allen anderen Mineralien bewahrheitet sich Stenos Fundamentalsatz von der Unveränderlichkeit der Neigungswinkel zwischen den Kristallflächen. Sein „non mutatis angulis" darf man allerdings nicht astronomisch genau nehmen. Die ins Feinste ausgebildete Winkelmeßkunst findet fast stets in kleine Bruchteile von Graden gehende Abweichungen; dazu kommen allerlei Störungen des Oberflächenbaus, wie Krümmungen, Knickungen (sog. Vizinalflächen), Streifungen, regelmäßige Erhabenheiten (Subindividuen), Vertiefungen u. a. m.

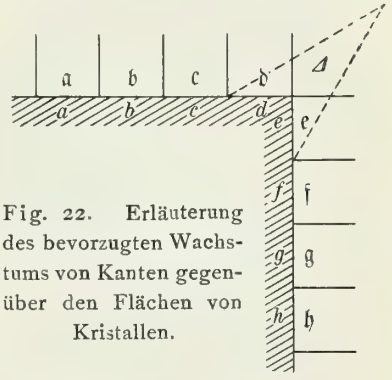


Fig. 22. Erläuterung des bevorzugten Wachstums von Kanten gegenüber den Flächen von Kristallen.

Recht eigenartig unter den Kristallen sind auch die unvollkommenen Raumerfüllungen der Skelette, wie sie jedermann von den zierlichen Schneekristallen kennt, die mit ihren sechsstrahligen Fiederchen gewissermaßen zunächst einen Achsenstern angelegt haben und nicht zur geschlossenen Basistafelung weiter vorangeschritten sind. Nach O. Lehmann handelt es sich dabei wesentlich um das bevorzugte Wachtum scharfer Elemente, der Ecken und Kanten, also von kristallographischen Bauteilen, die ja in der Tat einen gewissen Vorrang hinsichtlich des „Kristallisationshofes" genießen, aus dem jedes Flächenteilchen sein Wachstumsmaterial durch Diffusion bezieht. Vgl. Fig. 22, welche zeigt, daß d und e nicht nur aus 𝔡 und 𝔢, sondern auch aus 𝔄 Nahrung erhalten.

Kristallgerippe.

Sehr leicht lassen sich bei vielen künstlichen Stoffen Skelette zuwege bringen. Ganz prächtig ist z. B. die zierliche Art der reich verstrickten Wachstumsformen des Chlorammons.

Verkümmerungen.

Eine Fülle solcher Erscheinungen deckt das Studium der petrographischen Kleinwelt auf; zumal bei den aus dem Schmelzfluß erstarrten Gesteinen mit im wesentlichen glasiger Entwicklung sind mikroskopische Kristallskelette häufig. Die hyaline Art ihrer Umgebung weist auf schnelle Erstarrung hin, und es ist wohl verständlich, daß es gerade unter solcher Ungunst der Umstände haufig zu nur unvollkommenen Bildungen der Ausscheidungen gekommen ist. So findet man denn vielfach in Obsidianen überhastete Kristallisationen, die als „Mikrolithe" nicht nur in der Größe sehr stark zurückgeblieben, sondern auch, wie H. Vogelsang zeigte, als gekrümmte Härchen (Trichite), Kügelchen (Globulite), knochenförmige Stäbchen (Longulite), Perlschnüre (Margarite) in unvollkommenen Stadien der Kristallentwicklung steckengeblieben sind. Ihre mineralische Art ist meist nicht zu ermitteln.

Runde Kristalle.

Die Verrundung der mikrolithischen Gebilde erinnert an die Kugelform der flüssigen Kristalle. Es sind auch wohl bei beiden der Festigkeit überlegene große Oberflächenkräfte als gleiche Ursache wirksam; sie machen sich wie es hiernach scheint, auch bei festen Substanzen noch energisch geltend, wenn die Materie in sehr feiner Verteilung vorliegt, wie eben bei den so außerordentlich kleinen kristallinischen Bildungen. Die hohe Entstehungstemperatur wird dabei von Einfluß sein.

In anderen Fällen sind sphäroidische einheitliche Kristalle gewissermaßen Pseudomorphosen nach flüssigen Tropfen, so bei den vom Verfasser nicht selten beobachteten kugelrunden, klar durchsichtigen, kleinen Hagelkristallen; wohl auch bei gewissen Olivinchondren der Meteorite.

Fig. 23. Körniges Gefüge von Granit.

Welche Gesetzmäßigkeiten den bei manchen anderen Stoffen förmlich typischen verrundeten Ausbildungen, und den häufig nicht gleichmäßig parallelen Anordnungen der Teile z. B. des „gewundenen" Bergkristalls, tonnenförmigen Pyromorphits, büscheligen Desmins zugrunde liegen, das ist noch nicht sicher erkannt. Bei einigen solcher Kristallaggregate haben die Individuen eine Zonenachse genau oder ungefähr gemeinsam, so daß Anklänge an die alsbald zu besprechenden Zwillingsbildungen vorliegen.

Häufigkeit kristalliner Materie ohne ebene Flächen.

Zu betonen ist, daß in der Natur die Hauptmasse des kristallinen Materials überhaupt keine kristallographische Flächenentwicklung hat; denn wenn auch die Kristallbildungen, wie sie sich in Hohlräumen der Gesteine vollziehen, wenigstens einseitig entwickelte Formen zeigen, und in anderen Fällen schwebend gebildete Individuen, wie Borazit in Salz, Granat in Glimmerschiefer,

sogar rundum ausgebildet sind, so bekundet doch die Petrographie, daß die kristallinen Gemengteile der Gesteine zumeist in Körnerform gewachsen sind, so der Feldspat und Quarz des Granits, das Steinsalz, der Kalkspat im Marmor. Es beruht diese, der Neigung, sich mit ebenen kristallonomischen Flächen zu formen widerstrebende Entwicklung offenbar auf der gegenseitigen Hemmung der Individuen beim Wachstum. Weil die Gemengteile am Ende ihrer Kristallisation, also bei der Randbildung, gleichzeitig Substanz auf sich niederschlugen, hinderten sie sich wechselweise an „idiomorpher" Entwicklung; sie wurden „allotriomorph". Am schlechtesten gestellt sind in der Hinsicht natürlich die zuletzt sich bildenden. So ist es eine verbreitete Erscheinung bei natürlichen und künstlichen Kristallisationen von Schmelzflüssen, daß die erstgeborenen Individuen als „Einsprenglinge" kristallographisch wohl entwickelt sind, der Rest aber sich weniger vollkommen, etwa feinkörnig oder faserig als „Grundmasse" ausgebildet hat. Man nennt dies Gefüge porphyrisch. Auch nimmt das Letzterstarrte wohl die Zwickel zwischen Leisten oder Tafeln ein, wie der Augit im Rahmen der Feldspate bei Diabasen. Es liegt dann die ophitische Struktur der Petrographen vor. Bei gleichzeitiger Entstehung von Feldspat und Quarz in Schmelzflüssen gibt es oft eine Durchwachsung der Individuen, die Implikationsstruktur der Gesteinskundigen.

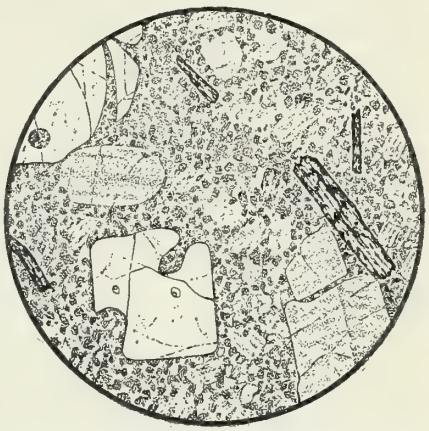


Fig. 24. Porphyrisches Gefüge bei Quarzporphyr. (Nach Reinisch.)

Eine solche gegenseitige Behinderung an kristallographischer Formentwicklung bei gleichzeitiger Bildung verschiedener Mineralien spielt eine ganz besonders große Rolle bei den sog. metamorphen Gesteinen. Das sind die kristallinen Schiefer, wie Gneis, Glimmerschiefer, und die Kontaktgesteine, erstere in tieferen Zonen der Erdkruste unter dem Einfluß erhöhter Temperatur, starken Druckes und überhitzten Wassers umkristallisierte Massen, letztere in der Nachbarschaft von großen natürlichen Schmelzflüssen unter der Einwirkung sie durchdringender heißer Lösungen verändert. Bei der Wandlung dieser Gesteine kam die Gunst der ersten Bildung, wie es scheint, keinem Gemengteil zu; alle Komponenten wuchsen gleichzeitig, sich kristallographisch mangelhaft entwickelnd, gegenseitig umfassend, auch wohl durchdringend. Die Folge ist eine eigenartige kristalloblastisch genannte Struktur. Es macht sich dann

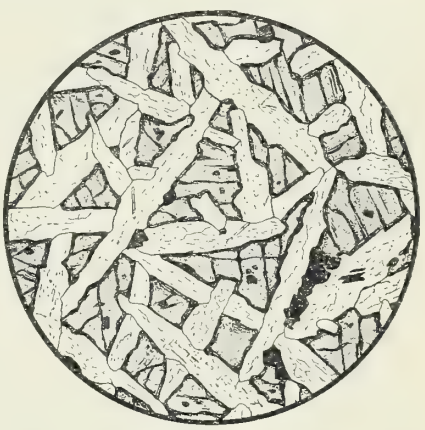


Fig. 25. Ophitisches Gefüge von Diabas.

eine Altersfolge der Bildungen nicht geltend, vielmehr hebt nur die mehr oder minder ausgeprägte Kristallisationsfähigkeit der verschiedenen Bestandteile den einen oder anderen gestaltlich heraus.

Form-zerstörungen.

Nicht selten hat man es im übrigen bei den unvollkommenen Kristallen mit nachträglichen Formänderungen zu tun, und zwar besonders häufig mit magmatischen Resorptionen. Die Kristallisationsbahn der Schmelzflüsse bringt es eben als ganz normalen Verlauf der Dinge mit sich, daß Ausscheidungen entstehen, die im weiteren Lauf der Verfestigung unbeständig und daher in die Schmelze wieder aufgenommen werden. Reste, zu deren Resorption die Zeit mangelte, zeugen von diesem charakteristischen Zug der Entstehungsgeschichte der Gesteine. Natürlich sind es meist frühe Ausscheidungen, z. B. Olivine in Basalten, Hornblenden in Andesiten, gern auch Quarzeinsprenglinge in Porphyren, die einen solchen Zerstörungsakt erfuhren (vergl. Fig. 24 S. 581). Die verrundete Gestalt der Diamanten in der Eruptivbreccie des afrikanischen blue ground deutet wohl auch darauf hin, daß sie im Begriff waren, sich im Magma zu verflüssigen; vor völliger Auflösung bewahrte sie die explosive Ejektion aus dem ihnen verderblichen tieferen Schmelzherde.

Weiter haben mechanische Kräfte gelegentlich umgestaltend auf die Form von Kristallen gewirkt, so das gegenseitige Drängen und Drücken der im Schmelzfluß schwimmenden Ausscheidungen, vor allem aber die Gewalt des Gebirgsdruckes, der z. B. die Feldspate von manchen längst erstarrten Gabbrogesteinen zu förmlichem Grus zerquetscht hat; oft lagern in dem Trümmerwerk noch einzelne größere Reste. Zuweilen sind Gemengteile, allseitig von ihren Nachbarn zusammengehalten, plastisch umgeformt, wie man es an krummen Spaltflächen von Steinsalz und Kalkspattafeln wahrnimmt. Eine ganz besonders interessante Erscheinung ist es, wenn sich unter solchen Verhältnissen die Spannung durch sekundäre Zwillingsbildung in Form einer Lamellierung auslöst. Das hat sich oft beim Kalkspat des Marmors, sowie beim Carnallit der Salzgesteine vollzogen.

XV. Zwillingsbildung und Polysymmetrie. Zwillinge sind gesetzmäßige, nicht parallele Verwachsungen gleichartiger oder nur durch Enantiomorphie verschiedener Kristalle. Gewisse kristallonomisch mögliche Flächen oder Kanten des einen lagern zu denen des andern parallel, ein Umstand, der sich mathematisch durch die Art der Bewegung kennzeichnen läßt, durch welche der eine Kristall in die Stellung des mit ihm verbundenen gelangen würde. Im wesentlichen handelt es sich in der Hinsicht um eine 180°-Drehung entweder um die Normale auf einer gemeinsamen rationalen „Zwillingsfläche“ Z oder um eine solche Hemitropie nach einer gemeinsamen rationalen Kante ζ. Natürlich ist die Idee der Hemitropie nur eine Schilderungsform. Die Kristallteile waren von Anfang an in Zwillingsstellung. Das wesentliche Moment liegt in dem tatsächlichen Bestande.

Als Beispiel für diese kristallographisch höchst wichtigen gesetzmäßigen Verwachsungen möge die Fig. 26 dienen. Das Bild stellt einen Albitzwilling dar. Die gemeinsame Fläche ist b′. Das rechte Individuum erscheint gegen-

über dem linken hemitrop nach der irrationalen Senkrechten auf b′. Alle Kanten dieser Flächen sind in beiden Kristallen parallel.

Zwillingsbildung und die fünf Prinzipien der Kristallornamentik.

Im Anschauen solcher eigenartigen Gruppierungen ist es von nicht geringem Interesse, das vorliegende Tatsachenmaterial in Zusammenhang zu bringen mit den allgemeinen Prinzipien der Vergesellschaftung von Kristallflächen. Es sei in der Hinsicht an die von G. v. Tschermak aufgestellten fünf Fälle kristallographischer Ornamentik erinnert (S. 569). Das einfachste Element ist die für sich selbständige Fläche, das Pedion. Durch Hinzugesellen der parallelen Gegenfläche wird eine höhere Einheit, das Pinakoid, erreicht, bei dem sich die Ausgangsfläche in der entgegengesetzten Richtung ihres Lotes noch einmal zeigt. Durch Hemitropie entsteht das Sphenoid, durch Spiegelung das Doma. Alle drei, Pinakoid, Sphenoid und Doma, sind gewissermaßen Verzwillingungen von Flächen nach verschiedenen Gesetzen. Das Prisma mit seinen vier Flächen stellt in dem Sinne eine wiederholte Zwillingsbildung dar.

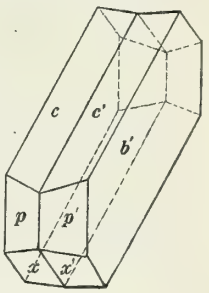


Fig. 26. Albitzwilling.

Nach Tschermak liegt die Verkörperung dieses Grundgedankens kristallographischer Bauart auch in den Kristallzwillingen vor, denn diese Vereinigungen von Individuen zum gegebenen Komplex lassen sich als eine Wiederholung nach denselben drei Stufen auffassen, nach denen die Gruppierung des Pedions zum Pinakoid, Sphenoid und Doma erfolgt.

Tendenz der Zwillingsgruppierung.

Ersichtlich liegt in solchen Zwillingsgruppierungen das Moment, Gebilde von höherer Symmetrie zuwege zu bringen, als sie dem Individuum innewohnt. So zeigt sich in Fig. 26 deutlich eine Symmetrieebene, während eine solche im Einzelkristalle fehlt. Oft wird, wie dies besonders E. Mallard (1833—1894) betonte, durch wiederholte Zwillingsblidung ein pseudosymmetrischer Aufbau erreicht. Zumal wenn sehr schmale Individuen polysynthetisch miteinander verwachsen, ist die geometrische Täuschung vollendet. Die kennzeichnenden einspringenden Winkel entziehen sich in dem Falle der Beobachtung. So ist es bei der wiederholten Verzwillingung (den Viellingen) nach dem Albitgesetz; sie läßt gewisse trikline Feldspate monoklin erscheinen. Häufig zu beobachten ist auch eine Mimesie des hexagonalen Systems durch Verzwillingung orthotrimetrischer Kristalle; so geschieht es beim Witherit der Fig. 27, der aus sechs zwillingsmäßig sich rhythmisch wiederholenden Individuen besteht. Zuweilen stehen die Winkelverhältnisse des einzelnen Kristalls denen des nachgeahmten Systems so nahe, daß auch die genaueste goniometrische Untersuchung den zusammengesetzten Bau nicht aufdeckt. In der Hinsicht ist der Borazit ein berühmtes Beispiel, dessen scheinbare, lange für echt isometrisch gehaltene Gestalt des Würfels sich aus 24 regelmäßig verwachsenen orthotrimetrischen Individuen zusammensetzt. Erst die genaue optische Untersuchung durch C. Klein und H. Baumhauer hat die wirklichen Verhältnisse des so sehr komplexen Baues aufgedeckt.

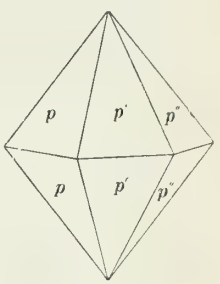


Fig. 27. Mimetische Zwillingsbildung von Witherit.

Die Mannigfaltigkeit der Zwillingsbildungen wird wesentlich erhöht durch die Verschiedenartigkeit der Verwachsungsfläche der vereinigten Kristalle. Vielfach fällt sie mit der Ebene Z zusammen, so beim Albit der Fig. 26. Andernfalls ist sie parallel einer anderen Fläche oder ganz unregelmäßig.

Auffallend ist es, daß Zwillingskristalle vielfach einen anderen Habitus haben als die einfachen Gebilde. Ebene Z bzw. Kante ζ sind oft durch Größe ausgezeichnet; z. B. haben sich die Albitzwillinge tafelig nach der Zwillingsebene b entwickelt, die Periklinzwillinge nach ζ (die derselben Substanz angehören) sind nach der Kante ζ gestreckt. Eine anerkannte Erklärung steht noch aus. Vom Standpunkte der Molekulartheorien läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Zwillingsflächen Ebenen bevorzugter Lage im Raumgitter sind, indes ist eine durchgehende Beziehung zu den im Gitter gewiß gleichfalls bedeutsamen Spaltebenen und häufigsten Kristallflächen nicht aufzufinden, außer der, daß die Zwillingsflächen mit ihnen die Einfachheit der Indizes teilen.

Polysymmetrie. Ein neues Band zwischen nieder- und hochsymmetrischen Kristallgruppen, die man sonst wohl als praktisch scharf begrenzte Abteilungen geometrischer Symmetrie aufgefaßt hat, ist durch Darlegungen von P. v. Groth über Polysymmetrie geknüpft. Es handelt sich dabei um die bereits erwähnten pseudosymmetrischen Körper, z. B. und besonders oft um orthotrimetrische Kristalle, die in ihrem Winkelmaß hexagonalen ähneln und ihnen durch die Drillingsbildung noch näher kommen können. Wenn sich die Zwillingslamellen in vielfacher Wiederholung immer feiner gestaltet haben, so kann schließlich auch die Kunst des Mikroskopierens und die Verschärfung des menschlichen Gesichtssinnes durch Anwendung des polarisierten Lichtes die zusammengesetzte Natur der Gebilde nicht mehr entschleiern. Der Körper stellt sich als durchaus hexagonal dar. Scheinbar liegen also dann zwei Modifikationen der Substanz vor, eine orthotrimetrische und eine hexagonale. Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse ist es von höchstem Interesse, daß es zuweilen gelingt, durch mechanische Beanspruchung oder durch Temperaturerhöhung die niedersymmetrische Ausbildung in die höhersymmetrische überzuführen. Als Beispiel seien der Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$ und das entsprechende Kaliumnatriumchromat genannt, die monoklin mimetisch-hexagonal kristallisieren und beim Erwärmen die optischen Eigenschaften des Hexagonalen annehmen. Kennzeichnend ist dabei, daß die spezifischen Gewichte sich nicht ändern, und daß auch keine Wärmetönung auftritt, was der Fall sein würde, wenn es sich um die Verwandlung von Modifikationen polymorpher Körper handelte. Auch findet beim Nachlassen der Temperatur keine Rückbildung statt.

Diese und ähnliche Erfahrungen lassen Anwendungen auf wichtige Glieder des Mineralreichs zu. In der Tat wird man den monoklinen Kalifeldspat als einen feinst gebauten Zwillingsstock trikliner Lamellen auffassen dürfen. Dafür spricht die Gleichheit der Spaltbarkeit und Winkel sowie des spezifischen Gewichts, auch die Übereinstimmung gewisser optischer Eigenschaften.

Physikalische Kristallographie.

I. Kohäsionsverhältnisse. Die Annahme einer Struktur der Kristalle nach Art der regelmäßigen Punktsysteme macht es von vornherein selbstverständlich, daß der Zusammenhalt ihrer Teilchen mit der Richtung wechselt. Druck-, Zug-, Biegungs- und Drillingsfestigkeit von Stäben muß verschieden sein, je nach deren ehemaliger Lage im Kristall. So wird es denn auch gefunden.

Spaltbarkeit.

Eine höchst charakteristische, dem Versuch leicht zugängige Eigenschaft vieler Kristalle ist es, parallel den Flächen bestimmter kristallographischer Gestalten sich zerteilen zu lassen. So zerspringt ein jeder Kalkspat durch Schlag in Rhomboeder mit $74^0 55'$ Polkantenwinkel, Bleiglanz in Würfel, Flußspat läßt sich in Oktaeder zerteilen. Nicht immer sind Spaltkörper rundum geschlossene Kristallgestalten, z. B. nicht beim Glimmer, der nach einer einzigen Fläche, der Basis, spaltet, auch nicht bei der monoklinen Hornblende, die sich nach einem oben und unten offenen Prisma zerlegen läßt. Zuweilen geht die Blättrigkeit in verschiedenem Grade der Deutlichkeit parallel den Flächen mehrerer Gestalten; so ist es beim orthotrimetrischen Anhydrit, der sich nach dem 1., 2. und 3. Pinakoid zerteilt; man kann ihn also in würfelige Gebilde zerlegen, bei denen aber die Güte der Spaltung nach dem 1. Pinakoid der nach dem 2. und 3. nachsteht.

Offenbar sind die Spaltflächen Ebenen, zu denen senkrecht Richtungen minimalen mechanischen Zusammenhaltes im Kristall verlaufen. Ein Zug, sei er hervorgerufen durch angehängte Gewichte oder, wie es beim Spaltversuch üblich ist, durch Einpressen eines Keiles, etwa eines Messers, reißt die Teilchen nach der Spaltebene auseinander, in anderen Richtungen erzielt man lediglich unebenen Bruch. Die Sprödigkeit des Materials, die bei amorphen Stoffen nach allen Richtungen gleich verteilt ist, offenbart sich also bei spaltbarer kristalliner Materie mit besonderer Ausprägung in orientierten Ebenen regelmäßig sprunghaft wechselnd.

Translation und Plastizität.

Als Gegenstück zur Spaltbarkeit handelt es sich bei der besonders von O. Mügge in ausgezeichneten Studien behandelten Eigenschaft der Translation um die überraschende Fähigkeit vieler Kristalle parallel bestimmten kristallographischen Ebenen, die man sich wie Gleitbahnen denken kann, ohne Aufhebung des Parallelismus der Teilchen verschoben werden zu können. Wie man die Spaltflächen als Ebenen großer Sprödigkeit auffassen kann, so erscheinen die Flächen der Translation als solche großer Plastizität.

Ein schönes Beispiel ist in der Hinsicht das Eis, dessen nach der Basis plattige Kristalle eine Verschiebung nach beliebigen Richtungen in der Tafelebene erlauben. Wie hier sind auch sonst die Translationsflächen durch einfache Indizes ausgezeichnet; sie werden, wie die Spaltflächen, durch Netzdichte bevorzugte Ebenen im Raumgitter sein. Diese Möglichkeit des Abschiebens parallel der Translationsfläche T und dabei meist nach einer bestimmten Richtung t in dieser Ebene erklärt übrigens die eigentümliche Biegsamkeit mancher

Kristalle; sie läßt sich z. B. ganz vortrefflich deutlich am orthotrimetrischen Antimonglanz zeigen, dessen Spaltblättchen nach der Translationsfläche leicht um Achse a gekrümmt, im übrigen auch um Achse c gedrillt werden können. Ähnlich verhält sich der Gips. Vielfach bedecken sich bei solchen Vorgängen die Kristalle mit einer äußerst feinen „Translationsstreifung" parallel zu T; auf Flächen der Zone t wird sie nicht beobachtet.

Bei hochsymmetrischen Systemen, insbesondere beim isometrischen, hat man, wenn überhaupt Translation vorliegt, immer eine große Anzahl von Abschiebungsflächen im selben Kristalle, z. B. beim Steinsalz deren sechs, die nach dem Rhombendodekaeder geordnet sind. In solchen Fällen der Translation hochsymmetrischer Körper kommt es bei Deformationen zu sehr weitgehenden bruchlosen Umformungen. In der Tat findet man gelegentlich Steinsalzkristalle in Salzton, die durch den Druck der hangenden Schichten aus ihrer einstigen Würfelgestalt in mannigfaltige Formen scheinbar trikliner, monokliner, orthotrimetrischer oder rhomboedrischer Art gebracht wurden, ohne zu zerbrechen, eine auf den ersten Blick höchst überraschende scheinbare Abweichung vom Gesetz der Konstanz der Neigungswinkel. Die Spaltbarkeit geht durch die deformierten Kristalle einheitlich hindurch. Eine ähnlich große Rolle spielt die Translationsfähigkeit kristallinen Materials beim Formen der Metalle durch Schmieden.

Die zu solchen plastischen Umformungen nach bestimmten Ebenen erforderlichen Kräfte sind wohl noch nicht messend verfolgt. Bei manchen Substanzen ist die hierzu nötige Kraftleistung sehr gering, sie sind leicht biegsam trotz kristalliner Natur. Dafür ist der Talk ein Beispiel, ein noch besseres der Koenenit, dessen Tafeln wie feuchtes Fließpapier zusammengeknüllt und wieder ausgeglättet werden können, ohne zu zerreißen. Andere sprödere Kristalle werden bildsam bei Erhöhung der Temperatur. Das zeigen in überraschender Weise interessante Versuche L. Milchs am Steinsalz. Es gelingt ganz leicht, Säulen dieses Minerals bei einigen hundert Wärmegraden schraubenartig ohne Bruch zu drillen und kreisförmig zu biegen. Auch ist es ja eine allgemeine Erfahrung, daß Pressen und Schmieden an glühendem Eisen ungemein viel leichter sich ausüben läßt als am kalten Material. Wesentlich für den Effekt ist außer der Temperatur natürlich die Zeit; wie bei schnellem Biegen eine Stange Siegellack bricht, sie hingegen, lange Zeit nur an beiden Enden gestützt, sich verkrümmt, so ist es auch bei den Kristallen; es gelingt z. B. Steinsalzstäbe bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mehr und mehr bruchlos zu biegen. Weiterhin ist nicht zu verkennen, daß ein Umhülltsein von schwer nachgebendem Material das Brechen hintenansetzt. Es ließ sich das bei Versuchen des Verfassers erkennen, bei denen Kalkspat oder Steinsalz unter gewöhnlicher Temperatur mit Paraffin umgossen und in Kupferhülsen eingeschlossen umgestaltet wurden. Man bringt dabei die weitgehendsten Deformationen zuwege, die äußerlich ohne Bruch erscheinen. Beim Steinsalz ist das auch wirklich der Fall, es läßt sich unter den erwähnten Umständen stauchen, biegen und zerknüllen wie ein Tuch, ohne den Zusammenhang zu verlieren, ja ohne seine klare

Erhöhung der Plastizität beim Erwärmen.

Durchsichtigkeit einzubüßen. Beim minder plastischen Kalkspat zeigt das Mikroskop, daß zwar stellenweise, soweit das Auflösungsvermögen der Objektive zu sehen gestattet, bruchlose Umformungen sich vollzogen, andernorts aber auch Systeme von Sprüngen das Präparat zerklüfteten.

Umformung von Gesteinen durch Gebirgsdruck.

Von allergrößtem Interesse ist in der Hinsicht, die Umformungen der Gesteine in der Natur zu studieren. In der Tat treten ganz gewaltige, mehr oder minder plastische Verschiebungen mancher großer geologischer Körper in tektonischen Profilen heraus. Insbesondere interessant sind die von F. Beyschlag und H. Everding, H. Stille, E. Geinitz u. a. meisterhaft studierten Stauchungen, Quetschungen und Auswalzungen von Steinsalzlagern Deutschlands, die stellenweise, z. B. bei Staßfurt, zu Mächtigkeiten von vielen hundert Metern zusammengepreßt, andernorts zu dünnen Lagen ausgezerrt sind. In gewissen Zügen, z. B. des Allertals, sind die plastischen Salzmassen, förmlich eruptiven Gangbildungen gleichend, in Spaltenzüge von unten in mächtigen Schlingen eingeschoben. Nach der Meinung von E. Harbort und S. Arrhenius hat sie das gewaltige Gewicht der lastenden hangenden Gesteinsmassen an den Bruchzonen hochgepreßt, so daß ein schönes Beispiel der Wirkung gestörter Isostasie in der Erdkruste vorläge. Gelegentlich scheinen überlagernde Gesteine vom aufdrängenden Salze in domartig gewölbte Form gehoben zu sein, ein Vorgang, welcher der Bildung von Eruptivlakkolithen und ihrer rundum abfallenden Hülle entspricht.

Schlag- und Druckfiguren.

Mit der Erscheinung der Spaltbarkeit verwandt ist die der Schlag- und Druckfiguren. Treibt man nach der Anweisung von E. Reusch mit kurz bemessenem Schlage eine Nadel senkrecht in eine dicke Spaltplatte von Steinsalz, so bildet sich als Schlagfigur ein vierstrahliger, rechtwinkliger Stern, aus Sprüngen bestehend, die jeweils 45° mit den gleichfalls rechtwinkligen Spaltrissen nach dem Würfel einschließen; sie verlaufen Ebenen des Rhombendodekaeders parallel. Die sorgfältige Betrachtung dieser Erscheinung lehrt, daß um das entstandene Loch herum die Steinsalzteilchen quadrantenweise in den Armen der Figur wechselnd nach dem Zentrum der Erscheinung zu herausgepreßt und mit feinen Streifen versehen sind. Es handelt sich also dabei um eine Biegung unter dem Einfluß der Translation nach den vier zur Platte unter 45° geneigten Rhombendodekaederflächen.

Auf Spaltblättchen von Glimmer erhält man durch die Körnerprobe einen sechsstrahligen Stern mit einem längeren Arm parallel zur Achse a. Durch Anwendung eines rund abgeschmolzenen Glasstäbchens kann man zur Schlagfigur eine „Biegungsfigur" gesellen, die, gleichfalls sechsstrahlig, mit ihren Armen den Winkel der ersteren halbiert. Abgesehen vom langen Strahl der Schlagfigur entsprechen die Sprünge Flächen, welche schräg in die Basis einschneiden.

Zwillingsgleitung.

Wohl eine der interessantesten Erscheinungen auf dem Gebiete der Mineralogie ist der Umstand, daß man durch Druck bei manchen Kristallen ein Verschieben von Teilchen parallel bestimmten Ebenen bewirken kann, das aber nicht wie bei der Translation unter Innehaltung des Parallelismus des ruhenden und des bewegten Kristallteils vor sich geht, sondern mit einer Überführung des

verschobenen Stückes in Zwillingsstellung zum Rest verbunden ist. Man nennt diesen Vorgang einfache Schiebung oder besser Zwillingsgleitung. In seiner Allgemeinheit ist er von O. Mügge erkannt worden, der ein schönes Beispiel trikliner Art im Baryumcadmiumchlorid ($BaCdCl_4 . 4 H_2O$) studiert hat. In Kürze vermerkt liegen die Verhältnisse stets so, daß der Effekt einfacher Schiebung in der Bildung einer der beiden Haupttypen der Zwillingsbildung (S. 582) besteht, d. h. der verschobene und der in seiner Lage unveränderte Teil sind gesetzmäßig verbunden nach einer Zwillingsfläche Z oder nach einer Zwillingsachse ζ.

Bei höher symmetrischen Kristallen ändern sich die Umstände entsprechend dem gleichmäßigeren Bau, so z. B. beim Kalkspat, dem klassischen Körper für einfache Schiebung. Seine eigenartige dem Experiment sehr leicht zu unterwerfende Deformationsfähigkeit wurde schon von D. Brewster (1815), F. Pfaff (1857) und E. v. Reusch (1867) beobachtet, insbesondere aber von H. Baumhauer (1879) und O. Mügge (1883) durch systematische Versuche und theoretisch aufgeklärt. Preßt man senkrecht zu einer Polkante des Spaltrhomboeders (Fig. 28) eine Messerschneide, so wird durch diesen eindringenden Keil ein Teil des Kristalls nach der Ebene gg = Z in Zwillingsstellung abgeschoben. Die Fläche ist also eine Gleitfläche des Kalkspats. Drückt man die Messerschneide weiter in den Kristall, so schreitet der Vorgang voran; tiefer gelegene Teile geraten in Zwillingsstellung und nehmen die oberen bereits früher verschobenen auf sich als Unterlage fort. Ersichtlich ist der merkwürdige Vorgang also aus einer Zwillingsgleitung und einer Translation zusammengesetzt.

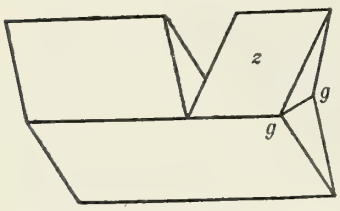


Fig. 28. Zwillingsgleitung bei Kalkspat.

Elastizität und Festigkeit.

Bezüglich der Elastizitäts- und der Festigkeitsverhältnisse hinsichtlich Druck und Zug sei hier nur andeutungsweise vermerkt, daß auch alle diese Umstände experimentell und theoretisch bei Kristallen als mit der Richtung wechselnd erkannt sind. Zu beachten ist, daß es sich bei den Elastizitätsversuchen um homogene Deformationen handelt, die zentrisch symmetrisch sind; ein Unterschied in bezug auf Richtung und Gegenrichtung ist nicht vorhanden. Alle Kristallgruppen, bei denen geometrisch in derselben Richtungslinie Verschiedenheiten auftreten, sind in ihren Elastizitätseigenschaften nicht als eigene Abteilungen erkannt. Die tetraedrisch hemiedrischen Körper z. B. bekunden sich wie die holoedrischen. Besonders interessant ist, daß die isometrischen Stoffe sich unter allseitig gleichem Druck wie amorphe verhalten, d. h. eine Kompression unter Erhaltung der Winkel erfahren, während alle übrigen Kristalle dabei ihre Gestalt goniometrisch verändern.

Die Druck- und Zugfestigkeiten von Mineralien sind, wie Verfasser sich überzeugte, z. T. außerordentlich groß. Ein Quarzwürfel von 1 qcm Tragfläche hielt einen Druck von fast 15 000 kg aus. Streifen aus Glimmerspaltblättchen nach der Basis und zwar längs Achse a geschnitten, ergaben eine Zugfestigkeit

von 31 kg/qmm, solche, die nach Achse b gestreckt waren, 25 kg/qmm. Es sind das Zahlen, wie sie für Schmiedeeisen zutreffen.

Die großen Festigkeiten gegenüber Druck findet man bei den Gesteinen als Mineralaggregaten wieder. Der Granit, ein Gemenge von wesentlich Quarz, Feldspat und Glimmer, zeigt im frischen Zustande bei Mittelkorn Festigkeitszahlen von etwa 1500—2500 kg/qcm. Bei Basalt sind Werte bis 5000 kg/qcm gefunden.

Ganz andere Verhältnisse als bei den Mineralien hat man aber bei den Gesteinen bezüglich der Zugfestigkeit; sie ist bei ihnen im allgemeinen sehr gering, etwa nur $^1/_{30}$ der Druckfestigkeit. Die Erklärung liegt in dem Umstande, daß beim Zug der Bruch einer Gesteinssäule im allgemeinen nicht durch die Mineralindividuen geht, sondern an ihrer Grenze her. Es handelt sich also dann lediglich um die Überwindung der Adhäsion und der Verzahnung, also wesentlich um eine Aggregat- und nicht um Individualfestigkeit.

Ein bedeutsamer Umstand bei solchen Bestimmungen ist es, daß nach ausgedehnten Experimenten, besonders L. Prandtls und des Verfassers, die Druckfestigkeitszahlen, im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Zugversuchen, sehr wesentlich von der Länge der Probestücke abhängen. Platten ergeben oft weit höhere Festigkeiten als Würfel und diese wieder andere als Säulen. Es liegt das an dem Einfluß, den die kräftig an die Enden der Probe gepreßten Druckplatten der Maschine auf die ihnen benachbarten Teile des Versuchskörpers ausüben. An diesen Stellen steht dem seitlichen Ausweichen der oben und unten gepreßten Proben eine gewaltige Reibung entgegen; sie werden hier durch die Platten des Druckapparates sehr kräftig zusammengehalten; ihr Widerstand gegen Zerbrechen ist also bedeutend. Im Verhältnis zum Ganzen sind die vor Bruch mehr als die Mitte der Probe geschützten Endteile aber bei Platten offenbar weit ausgedehnter als bei Würfeln und Säulen; daher weisen niedrige Probestücke eine viel größere Festigkeit auf als hohe. Erst von einer bestimmten mit dem Material wechselnden Länge an findet man die gleichmäßigen Zahlen der „Idealfestigkeit".

Härte.

Verwickelter als die Umstände der Druck- und Zugfestigkeit der Mineralien ist das Wesen ihrer Härte; denn so einfach es zunächst erscheinen mag, so schwierig ist es im Grunde doch schon zu sagen, was Härte sei. Offenbar handelt es sich um einen mechanischen Widerstand, den ein Körper ausübt gegen — und darin liegt nun gleich die Unbestimmtheit — Verletzungen durch Ritzen, Schaben, Schleifen, Eindringen einer Nadel, eines Bohrers oder gegen anders gestaltete, mechanisch nicht gleichwertige Operationen. Die Frage also, was „Härte" sei, ist mit solchen Beschreibungen nicht erledigt.

In der Mineralogie benutzt man zumeist die Ritzprobe und erforscht, ob, bzw. bei feineren Untersuchungen unter welcher Belastung eine Stahlnadel oder eine Diamantschneide eine Fläche eben verletzt oder wann ein Strich bestimmter Breite erzielt wird. Für den Zweck hat man besondere Ritz-Sklerometer gebaut. Als Probeskala nach F. Mohs verwendet man für den Vergleich eine Reihe von Mineralien wechselnder Härte, nämlich 1. Talk, 2. Steinsalz,

3. Kalkspat, 4. Flußspat, 5. Apatit, 6. Feldspat, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant. Quarz hat also Härte 7. Die Intervalle sind sehr ungleich.

Mittels der Sklerometer ließ sich die molekularstrukturell sehr wichtige Tatsache feststellen, daß verschiedene Flächen eines Kristalls ungleich ritzbar sind, ja daß diese Ritzbarkeit auf derselben Fläche mit der Richtung wechseln kann. Es zeigte sich, daß solche Verschiedenheiten mit der Spaltbarkeit zusammenhängen. Den Schleifern von Diamant war es längst bekannt, daß dieser Edelstein auf den Oktaederflächen, nach denen er einen Blätterbruch besitzt, nicht so widerstandsfähig ist wie auf denen des Würfels. Schneidet eine Spaltbarkeit zu einer Fläche senkrecht ein, so ist die Härte beim Ritzen parallel zu den Spaltungsspuren am geringsten, senkrecht dazu am größten. Verläuft ein Blätterbruch schief zu einer Fläche, so ist der Richtungssinn nicht gleichgültig, in welchem der Ritzversuch senkrecht zur Spaltungsspur geführt wird.

Recht anschaulich werden diese Verschiedenheiten auf derselben Kristallfläche durch Kurven wiedergegeben, die man erhält, wenn der Wechsel des Widerstandes durch entsprechende Länge von Richtungslinien auf einer Fläche ausgedrückt wird. Ist keine Verschiedenheit in der Hinsicht da, so kennzeichnet sich das in einer Kreislinie. Andere Kurven sind drei- oder vierlappig usw.

Einen Anhalt für die Abnutzbarkeit ohne Rücksicht auf Richtungsunterschiede gibt das A. Rosiwalsche Schleifverfahren, bei dem ein bestimmtes Schleifpulver bis zur Unwirksamkeit auf einer Fläche des Probekörpers verbraucht wird. Die Gewichtsabnahme wird in Volumverlust als Maß des Abnutzungswiderstandes umgerechnet.

Ganz interessant sind auch Versuche, die Höhe des Rückpralls eines Hammerschlags als Maß für die Härte eines Körpers auszunutzen. Im übrigen sei bezüglich eines H. Hertzschen Verfahrens (der als Härtemaß die Größe des Druckes benutzte, der angewandt werden muß, um eine Linse bis zur Erreichung der Elastizitätsgrenze in eine Platte einzupressen) auf physikalische Lehrbücher verwiesen.

Im Überblick läßt sich nicht verkennen, daß es gerade auf dem Gebiete der sog. Härte an Klarheit der Einsicht noch recht sehr mangelt.

Spez. Gewicht und Art der Erdsphären.

II. Spezifisches Gewicht. Die Gesamterde besitzt das hohe spezifische Gewicht von 5,527. Die zugängigen Sphären weichen sehr wesentlich davon ab. Das Luftpolster unseres Sternes ist ganz außen, wo es wahrscheinlich aus Wasserstoff besteht, sehr zart; dort, wo es am schwersten ist, auf dem Boden der Atmosphäre, erreicht es eine Dichte von $^1/_{773}$ des Wassers. Die Hydrosphäre weist, wechselnd mit dem Salzgehalt, im allgemeinen Zahlen von G = 1,000 bis 1,028 auf, und die Lithosphäre hat im Mittel eine Eigenschwere von 2,7. So lag der Schluß nahe, daß im Erdinnern sehr gewichtige Massen ruhen. Am einfachsten wird diese Eigenart der Gliederung unseres Planeten in tiefgelegene schwere, nach außen leichtere Stoffe durch die Annahme von gediegen Eisen als Bestand des gewaltigen Erdkerns gedeutet, der nach außen in erst noch recht schwere, nach der Oberfläche der Kugel zu in leichtere Gesteine übergeht. Die natürlich nicht allzu scharf aufzufassende Grenze mag,

nach der Aussage der Erdbebenwellen, welche die Erde durchwandert haben, zu urteilen, bei minus 1500 km liegen. Daß gerade Eisen Hauptmineral des Erdsternes sei, schloß man aus der chemischen Natur der Meteoriten, die vielfach aus Eisen mit kleinem Nickelgehalt bestehen, und aus der Erwägung, daß eine stoffliche Gleichmäßigkeit der Sternsysteme wahrscheinlich ist.

Eine ideale, nicht durch Zufuhr aus der Kernzone nach außen in der Stoffverteilung gestörte Erde würde auf der Erdoberfläche von den schwersten metallischen Massen nichts darbieten, weder Platin (G = 21,5), noch Gold (G = 19,3) oder Silber (G = 10,6), Kupfer (G = 8,9) oder Eisen (G = 7,8). Die äußere Schale ist die eigentliche Domäne leichter Elemente wie Sauerstoff (G = 1,1 gegen Luft), Si (G = 2,5 gegen Wasser), Al (G = 2,6), Ca (G = 1,6), Mg (G = 1,75), K (G = 0,87), Na (G = 0,97), H (0,07 gegen Luft). Durch besondere Ereignisse, durch Eruptionen und durch die Nachklänge solcher, durch Thermen nämlich, sind die schweren Stoffe in die äußere Zone geraten. Daß dabei gerade das Eisen verhältnismäßig recht reichlich nach außen gelangt ist, deutet gleichfalls auf einen besonders großen Vorrat an ihm im Erdinnern hin.

Spez. Gew. der Mineralien.

Zu den schwersten Mineralien gehören außer natürlichen Metallen Oxyde wie Magnetit (Fe_3O_4,G = 5), Eisenglanz (Fe_2O_3,G = 5), Sulfide, z. B. Eisenkies (FeS_2,G = 5); mit spezifischen Gewichten von etwa 2,7—3,2 ausgestattet sind die in riesigen Mengen in der Lithosphäre verbreiteten eisenhaltigen Silikate, wie Augit, Hornblende, Glimmer, Olivin. Das mittlere Steingewicht von etwa 2,7 hat der so weitverbreitete Quarz (SiO_2,G = 2,65), nahe stehen ihm die nicht minder reichlich in der Erdkruste vorhandenen Feldspate, fernerhin Leuzit, Nephelin, der Kalkspat, während weitverbreitete Chloride und Sulfate eine leichte Art haben, so Steinsalz (G = 2,2), Kali-Magnesiasalze und Gips (G = 2,30). Doch kommen unter ihnen auch Stoffe mit beträchtlicher Eigenschwere vor, z. B. der Anhydrit ($CaSO_4$,G = 3) und der Schwerspat (BaSO4, G = 4,5).

Spez. Gew. der Gesteine.

Von den Mineralaggregaten der Natur erweckten hinsichtlich des spezifischen Gewichts die Eruptive besonderes Interesse, die als einst feurig-flüssige Massen den tieferen Zonen der Erdkruste entstammen. Als die leichtesten unter ihnen wurden die Elaeolithsyenite mit einer Eigenschwere von etwa 2,5, als die schwersten Peridotite mit G bis 3,45 befunden. Handelt es sich um glasförmige Erstarrungen, so ist das Gewicht geringer als beim kristallinen Material.

Bezüglich der kristallinen Schiefer haben R. Lepsius, F. Becke und A. Heim auf eine recht bedeutsame Beziehung zwischen Gewicht der Volumeinheit und Mineralbestand hingewiesen. Bei diesen aller Wahrscheinlichkeit nach unter starker Belastung entstandenen Gesteinen findet sich nach ihnen in den Fällen, daß ein Stoff in zwei Modifikationen erscheinen kann, meist die Abart ein, welche die höhere Eigenschwere besitzt. Mit der Vorstellung, daß bei dem Werdegang dieser metamorphen Gesteine der volumverkleinernde Druck eine wichtige Rolle spielte, steht dies Vorkommen möglichst schwerer Substanzen im Einklang. Die Elemente nehmen in ihnen einen kleineren Raum

ein als in spezifisch leichteren, eventuell aus denselben Stoffen und im selben Mengenverhältnis zusammengesetzten Körpern. Allerdings ist mit O. Mügge zu bedenken, daß die Regel doch bedeutsame Ausnahmen hat.

Natürlich ist die bei reiner Substanz sich gleichbleibende Eigenschaft des spezifischen Gewichtes von hoher Bedeutung bei der Kennzeichnung der Kristalle. Eine ganz besondere Wichtigkeit ist der Größe auch als einem der Werte beizumessen, die zur Auffindung des Molekularvolumens (Molekulargewicht durch spezifisches Gewicht) führen. Davon wird weiter unten noch die Rede sein.

Trennung von Mineralgemengen nach dem spez. Gew.

Inbesondere kann hier in der Hinsicht eine ausgezeichnete auf die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte gegründete Methode der Trennung von Gesteinskomponenten herangezogen werden. Das Verfahren wurde für petrographische Zwecke auf das beste ausgearbeitet und zwar durch die Nutzbarmachung von Flüssigkeiten, deren bedeutende Schwere durch Verdünnung in weiten Grenzen verändert werden kann. Auf solchen von E. Sonstadt, R. Brauns u. a. vorgeschlagenen Flüssigkeiten, wie konzentrierter Lösung von Kaliumquecksilberjodid (G = 3,196), Methylenjodid (G = 3,32) und Tetrabromacetylen (G = 2,95), schwimmen viele Gesteinsgemengteile. Die spezifisch allerschwersten Bestandteile der pulverigen Probe sinken unter und können durch Ablassen aus dem Trennungsgefäß abgesondert werden. Der Rest wird nun weiter dadurch nach Mineralarten getrennt, daß man durch Zusatz mischfähiger leichterer Flüssigkeiten die schwere Lösung verdünnt und damit ihr spezifisches Gewicht herabsetzt. Ist dies soweit geschehen, daß sie leichter ist als ein vorher auf ihr schwimmender Bestandteil des Gesteinspulvers, so sinkt dieser zu Boden und kann abgeschieden werden. Auf die Weise werden durch Fortsetzung des Verfahrens die verschieden schweren Substanzen voneinander getrennt.

Nebenher kann man bei diesen Gliederungen der Materialien das spezifische Gewicht der Gemengteile bestimmen. Bei allmählicher Verdünnung der schweren Lösung kommt nämlich vor dem Ausfallen für jede Mineralart ein Zeitpunkt, in welchem sie in der Flüssigkeit schwebt; dann haben diese und das Mineral gleiche Eigenschwere. Mit Hilfe einer Westphalschen Wage läßt sich leicht und schnell das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und somit auch das der gerade schwebenden Substanz feststellen.

Schlämmverfahren.

Daß die Trennung von Pulverbestandteilen mittels des insbesondere bei Bodenuntersuchungen gern angewandten Schlämmverfahrens oft nicht eine Trennung nach dem spezifischen Gewichte, also nach der mineralogischen Art der Gemengteile zuwege bringt, daß sich vielmehr dabei andere Umstände stark geltend machen, sei hier besonders betont. Die Transportfähigkeit im Wasserstrome und umgekehrt auch die Schnelligkeit des Absetzens hängt nämlich zwar von der Eigenschwere der Stoffe ab, dabei ist aber auch die Stärke der Reibung der Teilchen am Wasser, also die Größe ihrer Oberfläche, wesentlich. Je bedeutender diese verhältnismäßig ist, um so leichter werden die Teilchen fortgeführt, um so langsamer setzen sie sich. So kann es also kommen, daß

verhältnismäßig schwere, aber dünn blättchenförmige Körper, wie Glimmer, sich leicht abschlämmen lassen, während spezifisch leichtere, aber rundliche Bestandteile, wie Quarz, zurückbleiben.

III. Kristalloptik. Die optische Kristallographie stellt mit ihrer innigen Verknüpfung von Theorie und Praxis wohl das reizvollste Kapitel der Mineralogie dar. Eine Fülle interessanter und dabei das künstlerische Gemüt durch leuchtende Schönheit fesselnder Erscheinungen liegt hier vor. Die Übersicht über dies Gebiet wissenschaftlicher Forschung wird am besten von der Betrachtung des Apparates ausgehen, der vor allem das Handwerkszeug des optisch arbeitenden Mineralogen geworden ist und der von bedeutenden Firmen wie R. Fueß in Steglitz, R. Winkel in Göttingen, E. Leitz in Wetzlar u. a. gebaut wird. Es ist das Polarisationsmikroskop, dessen weite Verwendung in Mineralogie und Petrographie insbesondere Henry Clifton Sorby (1858), Ferdinand Zirkel (1863) und H. Rosenbusch (1876) zu danken ist; ein Umstand von allergrößter Bedeutung für die Entwicklung dieser Wissenschaften. Ja, man kann sagen, das polarisierende Mikroskop ist der Hauptträger der Fortschritte auf diesen Gebieten geworden. Viele Forscher haben sich um die Vervollkommnung des Instrumentes und seiner Nebenapparate bemüht; es seien in der Hinsicht, um nur einige zu nennen, hier G. B. Amici, R. Fueß, C. Klein, A. v. Lasaulx, E. Bertrand, A. Michel Lévy, F. Becke, F. E. Wright und M. Berek erwähnt. Das mineralogische Mikroskop.

Natürlich ist hier nicht der Ort, Einzelheiten der Apparaturen zu erörtern. Was aber einem Besucher schon bei kurzem Verweilen in der Werkstatt eines in Forschertätigkeit sich ergehenden Mineralogen als besonders charakteristisch entgegentreten würde, sei hier vermerkt. Da ist bedeutungsvoll, daß zur Durchleuchtung der Präparate in sehr häufigen Fällen nicht das Licht des Tages oder einer Lampe benutzt wird, die viele Farben im Gemisch aussendet, sondern einfarbige Belichtung; man erhält sie in der mineralogischen Praxis durch gefärbte Bunsenflammen und in reicher Variation durch Monochromatoren, die aus dem lichtstarken Spektrum der Sonne oder von Bogen-, Quecksilber- oder Nernstlampen engbegrenzte Farbentöne herausschneiden. Ein doppelseitiger, plan-konkaver Spiegel des Mikroskops in Verbindung mit beweglichen Kondensorlinsen sorgt für dem jeweiligen Zweck angepaßte Beleuchtung. Blenden vermögen das Lichtbündel einzuengen. Der geräumige Objekttisch ist konzentrisch drehbar, mit Kreisteilung und Marke versehen, um Winkelmessungen vornehmen zu können. Kreuzschlitten als Unterlage für das Objekt ermöglichen systematische Bewegungen, Längenmessung und Fixierung bestimmter Punkte im Präparat. Insbesondere hängt natürlich die Leistungsfähigkeit der Mikroskope von der Güte der Objektive ab, die im Zusammenwirken mit den Kondensoren und dem Okular möglichst lichtstarke, wenig gewölbte, unverzerrte Bilder ohne farbigen Rand liefern sollen. Ausgezeichnete Aplanate und Achromate sowie Apochromate in Verbindung mit Kompensationsokularen und Fluoritsysteme gewähren das jetzt im Einklange mit den E. Abbeschen Forderungen in großer Annäherung an die idealen Verhältnisse. Außer Trockensystemen

werden zur Erhöhung der numerischen Apertur gelegentlich für mineralogische Zwecke auch Tauchobjektive benutzt.

Der drehbare Mikroskoptisch bringt die Notwendigkeit von Zentriervorrichtungen am Objektiv mit sich, falls man nicht, wie bei Nachetschen Instrumenten, das Objektiv mit dem Drehtisch fest verbindet; der Wunsch, Winkel messen zu können, bedingt außer der Gradteilung des Tisches ein im Okular ausgespanntes Fadenkreuz. Für Längenbestimmungen dienen Okularmikrometer, meßbare bewegliche Arme des Fadenkreuzes oder bewegliche Objektschlitten. Polarisiertes Licht wird durch ein unter dem Objekttisch befindliches Nicol (den Polarisator) hergerichtet. Ein analysierendes Prisma wird zumeist in den Tubus, also unter dem Okular eingeschaltet. Sollen Beobachtungen im konvergenten polarisierten Lichte gemacht werden, so werden Objektive großer Apertur und entsprechende Kondensoren zu Hilfe genommen und entweder, wie A. v. Lasaulx angab, das Okular entfernt oder letzteres nach dem Vorschlage von G. B. Amici und E. Bertrand mit einer weiteren Linse kombiniert. Schließlich ist nach C. Klein auch die Möglichkeit gegeben, um diese praktisch ungemein wichtige Beobachtungsart zu ermöglichen, eine Lupe dem Okular aufzuschalten.

Hilfsapparate zum Mikroskop.

Mancherlei Hilfsapparate treten beim mikroskopischen Arbeiten nach Bedarf in Tätigkeit. Drehapparate gestatten es, Kristalle in verschiedenen Richtungen zu beobachten, oft unter Anwendung von Umhüllungsflüssigkeiten, die bei einer der des Kristalls ähnlichen Brechbarkeit es mit sich bringen, daß man auch durch nicht plattige Präparate oder durch ganze eckige Kristalle hindurchschauen kann, ohne durch Reflexe im Innern des Untersuchungsobjektes gestört zu sein.

Nicht genug, daß Beobachtungen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, hat man durch geschickte von C. Dölter, A. L. Day, R. Nacken u. a. ausgeführte Konstruktionen von Erhitzungsapparaten die Möglichkeit gegeben, bis zu den hohen Wärmegraden von 1500° hinauf mikroskopische Studien zu machen. Eine Fülle von neuen Beobachtungen sind durch solche Instrumente ermöglicht worden, die teils mit Gasheizung, am besten aber mit elektrischer Erwärmungsvorrichtung versehen werden, und in denen die Temperaturen des Präparats neuerdings meist mit Hilfe von Le Chatelierschen Thermoelementen, in extremen Fällen mittels des Wannerschen Pyrometers abgelesen werden. Umgekehrt gestatten Abkühlungsvorrichtungen, wie sie z. B. von H. E. Boeke und dem Verfasser angegeben wurden, optische Verhältnisse bei niederen Temperaturen zu studieren, die mit Hilfe z. B. von Kohlensäureschnee, flüssiger Luft, flüssigem Sauerstoff oder gar Wasserstoff erreicht werden.

Handelt es sich um die Betrachtung undurchsichtiger Körper, etwa von Meteoreisen, ist also Beobachtung in starkem reflektierten Lichte nötig, so vermitteln dies Illuminatoren; das sind kleine in Hülsen gefaßte und über das Objektiv gesetzte Prismen oder Glasscheiben, die von der Seite Licht empfangen und nach unten auf das Präparat werfen, das, nun hell erleuchtet, auch bei starker Vergrößerung erforscht werden kann. Die üblichen Zeichen- und Photographier-

apparate werden vom Mineralogen und insbesondere vom Petrographen in reichem Maße und mit wachsendem Erfolge benutzt, wie manche Prachtwerke, z. B. das von R. Brauns über die Auswürflinge vom Laacher See zeigen.

Mikroskoppräparate.

Die Mühe der Präparation der Objekte wird dem Forscher im Reiche der Mineralien und Gesteine jetzt meist abgenommen. Eine förmliche Industrie hat sich in der Hinsicht entwickelt, sei es bezüglich der Herstellung orientierter Platten und Prismen oder und zwar ganz besonders in Hinsicht der Anfertigung von Dünnschliffen; die Firmen Voigt und Hochgesang in Göttingen und Dr. F. Krantz in Bonn unterstützen dankenswerter Weise in der Hinsicht die Forscher aller Länder mit jährlich vielen Tausenden von ausgezeichneten Präparaten. Diese Dünnschliffe sind durch grobes und immer feineres Schleifen hergestellte, etwa nur 0,02—0,04 mm dicke Blättchen von Mineralien, Gesteinen oder sonstigem Material, die auf einem gläsernen Objektträger in Canadabalsam eingebettet und meist unter dem Schutz eines zarten Deckgläschens geliefert werden. Zuweilen läßt man das Deckglas fehlen, um das Präparat mit besonderen Flüssigkeiten überziehen zu können oder von oben her mit chemischen Reagentien „mikrochemisch" zu behandeln, wie es zuerst insbesondere E. Boricky (1877) lehrte. Zur genauen Orientierung von Schliffen oder anzuschleifenden Flächen am Kristall hat man kunstvoll ausgedachte Hilfsapparate gebaut, von denen die E. Wülfingsche Schleifvorrichtung ausgezeichnete Dienste leistet. Es gelingt mit ihr die Genauigkeit der Schlifflage bis auf 1 Minute zu treiben und vollkommen ebene Flächen herzustellen, was insbesondere bei Prismenbeobachtungen von größter Wichtigkeit ist.

Verwendung des mineralogischen Mikroskops.

Die Anwendungsfähigkeit des mineralogischen Mikroskops ist eine sehr große. Wie aus obigem hervorgeht, dient es nicht allein als Vergrößerungsapparat, zur Verschärfung des menschlichen Gesichtssinnes beim Blick in die Welt des Kleinen, es ist noch zu manchem anderen guten Zwecke nutzbar. Man kann in seinem Felde Längen und Dicken und insbesondere auch ebene Winkel messen, ja man hat es mit Hilfe von Nebenteilen für das Ausmaß von Neigungswinkeln der Kristallflächen geeignet gemacht. Ziemlich schnell läßt sich ferner mit Hilfe einer Zeichnung oder eines Photogramms das Mengenverhältnis der Bestandteile eines mikroskopischen Präparates feststellen. Man benutzt dabei eine recht lange zickzackförmige oder beliebig sonst über das Bild gezogene Indikatrix genannte Linie und mißt die Anteile aus, welche die gleichartigen Gemengteile an ihr haben. Das Verhältnis der einem Bestandteil zugehörigen Indikatrixlänge zur Länge der ganzen Linie beziffert seine volumetrische Beteiligung. Die Sicherheit wächst mit der Länge der Leitlinie. Besondere Okulare mit Koordinatenteilung ermöglichen es, gleich das Bild im Mikroskop zum Ausmessen heranzuziehen.

Wie noch gezeigt werden soll, ist das Mikroskop zugleich Refraktometer, d. h. es dient zur Bestimmung von Brechungsexponenten, und eine ganz neue Welt tut sich auf, wenn es als Polarisationsinstrument benutzt wird.

Optische Untersuchungen. Bei den optischen Studien der Mineralogen handelt es sich im wesentlichen um folgende Feststellungen.

Brechung. Eine Konstante für jede Substanz ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in ihr. Sie wird bekanntermaßen in ihrem Verhältnis zur Geschwindigkeit im leeren Raum als reziproker Wert durch den Brechungsexponenten n ausgedrückt. Im allgemeinen ist die Schnelle des Lichtes bei Mineralien kleiner als im Vakuum, bei manchen Metallen eigenartigerweise z. T. aber bedeutend größer, wie die Brechungsexponenten z. B. von Gold, Silber und Kupfer = 0,6; 0,3 und 0,5 für gelbes Licht zeigen. Verhältnismäßig sehr langsam pflanzt sich das Licht im Diamanten, Rotkupfererz und Zinnober fort; die Brechungsexponenten für Rot betragen für diese Stoffe etwa 2,45; 2,85 bis 3,2. n wechselt im Übrigen bekanntermaßen mit der Farbe des benutzten Lichtes. Es muß also bei genaueren Bestimmungen monochromatisch sein. Vielfach genügt zur Unterscheidung einer Substanz von einer anderen aber schon ein runder Wert. Man ermittelt ihn in der mineralogischen Praxis jetzt recht oft durch Einbettung der zu beurteilenden Probe in Flüssigkeiten bekannter Brechbarkeit n'. Ist $n = n'$, so werden Umrandung und Oberfläche des eingebetteten Minerals nicht zu sehen sein, so wenig wie man den Rand eines Wassertropfens, der in Wasser gefallen ist, bemerkt. Um zu beurteilen, ob $n > n'$ oder $< n'$ ist, benutzt man einen Lichtschein an der Grenze der Probe, die sog. Beckesche Linie. Sie wandert beim Heben des Mikroskoptubus in das stärker brechende Medium, eine sehr oft mit großem Vorteil ausnutzbare Erscheinung, die sich dadurch erklärt, daß zufolge Reflexion an der Grenze der beiden Stoffe derjenige mit stärkerer Brechung, in welchem ja viel Licht totalreflektiert wird, durch Lichtreichtum ausgezeichnet sein muß. Eine feinere Ausarbeitung mittels schräger Beleuchtung hat diese Einbettungsmethode insbesondere durch J. L. C. Schroeder van der Kolk erfahren.

Natürlich wird von den Mineralogen auch vielfach die bekannte genaueste Werte liefernde Prismenmethode verwandt, die fast allein in Betracht kommt, wenn die Veränderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur studiert werden soll. Eingehende Untersuchungen über die Theorie und Handhabung dieser Arbeitsweise bei den verschiedenen optischen Gruppen der Kristalle auch im Falle beliebiger Orientierung der Präparate verdankt man insbesondere Th. Liebisch.

Doppelbrechung. Die fundamentalen Verhältnisse der doppelten Brechung, die Erasmus Bartholin (1669) am Kalkspat entdeckte, wurden bereits 1678 von Chr. Huygens dargelegt. E. L. Malus, F. Arago, J. B. Biot und D. Brewster erwarben sich zu Anfang des vorigen Jahrhunderts besondere Verdienste durch viele einschlägige Beobachtungen und A. Fresnel (1788—1830) sowie F. E. Neumann (1834), A. Bertin (1861), E. Lommel (1883) durch die exakte Erklärung der mannigfachen Erscheinungen. Es seien von solchen im folgenden die für die mineralogische Praxis wichtigsten in allereinfachster Darstellung auf der Grundlage einiger allgemeiner Betrachtungen auseinandergesetzt.

Optische Gruppen. Die Mannigfaltigkeit der Kristalle in geometrischer Hinsicht ist durch die hohe Zahl von 32 Klassen verschiedener Symmetrie gekennzeichnet. Weit weniger Abteilungen hat man in optischer Hinsicht gefunden, nämlich nur

fünf. (Dabei ist von der Sonderstellung zirkularpolarisierender Substanzen abgesehen.) Es sind die folgenden: I. Optisch isotrope Kristalle. Isometrische Gruppe. Sie stimmen im Verhalten gegen das Licht mit den amorphen Stoffen überein und zeigen keine optischen Richtungsverschiedenheiten. Ihr optisches Sinnbild ist also eine Kugel, die ja Gleichmäßigkeit auf allen Geraden vom Mittelpunkt aus gerechnet aufweist. II. Optisch anisotrope Kristalle. 1. Optisch einachsige Gruppe: trigonale, tetragonale und hexagonale Kristalle. Ihr optisches Symbol ist ein Rotationsellipsoid, dessen Drehachse mit der kristallographischen Hauptachse zusammenfällt. Sie ist Richtung der optischen Achse, d. h. der Isotropie; in allen anderen Richtungen herrscht Doppelbrechung. 2. Optisch zweiachsige Gruppe. Die Glieder dieser Abteilung besitzen zwei optische Achsen. a) orthotrimetrische Kristalle mit drei senkrecht zueinander stehenden optischen Symmetrieebenen. Ihr optisches Symbol ist ein dreiachsiges Ellipsoid, dessen drei Achsen mit den kristallographischen Richtungen a, b und c für jede Farbe zusammenfallen; b) monokline Kristalle mit einer optischen Symmetrieebene. Optisches Symbol ist bei ihnen ein dreiachsiges Ellipsoid, mit einer Achse in der kristallographischen Richtung b für jede Farbe. Die beiden anderen Achsen des Ellipsoids liegen für die verschiedenen Lichtsorten beliebig in der zu b senkrechten Ebene; c) trikline Kristalle. Ohne optische Symmetrieebene. Optisches Symbol ist ein schief und für jede Farbe anders liegendes dreiachsiges Ellipsoid.

Von hohem Interesse ist es natürlich, geometrische und optische Symmetrie zu vergleichen; in der Hinsicht liegen die Verhältnisse folgendermaßen: im triklinen, monoklinen und orthotrimetrischen Kristallsystem bekundet sich die optische Bauart ganz wie die geometrische der höchsten, d. h. holoedrischen Klasse. Bei den Systemen mit Wirtelbau übersteigt aber die optische Symmetrie die geometrisch-vollflächige, denn findet man bei letzterer außer der etwaigen horizontalen Symmetrieebene noch 3, 4 oder 6 vertikale in rhythmischer Folge, so ist optisch ein trigonaler, tetragonaler oder hexagonaler Kristall entsprechend seinem optischen Symbol, dem Rotationsellipsoid, nicht weniger als $1 + \infty$ mal symmetrisch. Die rhythmische Wiederholung ist ins Unendliche gestiegen. Noch höher über den geometrischen erhebt sich der optische Symmetriegrad isometrischer Gebilde. Haben sie im höchsten (holoedrischen) Falle 9 geometrische Symmetrieebenen, so sind es optisch stets gewissermaßen $\infty \cdot \infty$, insofern man durch jeden der unendlich vielen Kugeldurchmesser des optischen Symbols unendlich viele Symmetrieebenen legen kann.

Diese Symmetriegesetze beherrschen alle optischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Gruppen in so einfacher Weise, daß man sich bei ihrer Kenntnis im allgemeinen das Verhalten der Kristalle sehr leicht ableiten kann, wie es im folgenden gezeigt werden soll.

Schemata der Kristalloptik.

Eine besonders anschauliche Vorstellung über die Lichtbewegung in Kristallen geben gewisse Schemata, welche die Größe der Brechungsexponenten für Schwingungen wechselnder Richtung kennzeichnen oder auch unmittelbar die Geschwindigkeit der Lichtstrahlen versinnbildlichen.

Die Verhältnisse bei isotropen Stoffen mit ihrer Gleichmäßigkeit der Brechung bzw. Lichtgeschwindigkeit in allen Richtungen brauchen hier nicht näher erwähnt zu werden. Fig. 29a, b beziehen sich auf optisch einachsige Kristalle. Schwingungen parallel der vertikalen Achse geben entweder den größten Brechungsexponenten γ (Fig. 29a) oder den kleinsten α (Fig. 29b). Danach unterscheidet man in dieser Abteilung seit J. B. Biot und A. Fresnel positive und negative Doppelbrechung. Bei zweiachsigen Kristallen bekunden sich, wie A. Fresnel nachwies, drei ausgesprochene, senkrecht aufeinander stehende Richtungen; ihnen parallel schwingende Strahlen liefern den größten Brechungsexponenten γ, den mittleren β und den kleinsten α. (Fig. 29c, d.) Zwischen α und γ gelegen muß es natürlich in der Ebene αγ vier Richtungen β′ geben, denen parallel schwingend Lichtstrahlen gleichfalls den Brechungsexponenten β besitzen. So kann man denn durch diese Richtungen β′ und die Achse β einen Kreis legen, dessen Radien die Größe β haben. Strahlen mithin, die senkrecht zu diesen beiden Kreisebenen sich fortpflanzen, werden nicht in zwei verschieden geschwinde Bewegungen zerfallen, wie es sonst im Kristall statthat. Diese beiden ausgezeichneten Normalen auf die Kreisschnitte in der Ebene von α und γ nennt man die optischen Achsen oder Binormalen. Auch hier tritt der Dualismus von positiv und negativ doppelbrechenden Kristallen heraus; bei ersteren Fig. 29c ist die Halbierungslinie des spitzen Winkels der optischen Achsen, die sog. 1. Mittellinie, γ, bei letzteren (Fig. 29d) α. Die Teilung des stumpfen Winkels der optischen Achsen führt zur zweiten Mittellinie. Senkrecht zur Ebene αγ der optischen Achsen verläuft die optische Normale β.

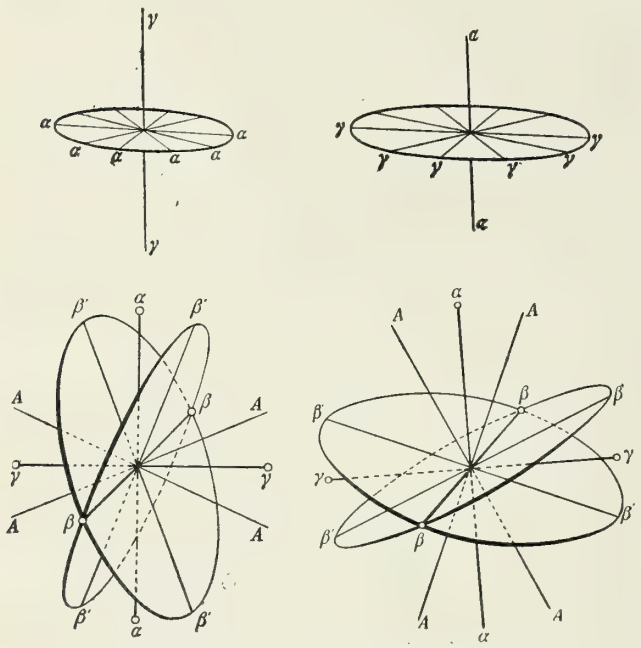


Fig. 29a, b, c, d. Erläuterung des optischen Wesens doppelbrechender Kristalle.

Strahlengeschwindigkeitsflächen.

Vielleicht noch anschaulicher als das Schema der Fig. 29 sind die bei mineralogischen Betrachtungen oft verwandten sog. Strahlengeschwindigkeitsflächen. Sie stellen in sehr einfacher Weise vor, wie weit Lichtstrahlen in einem Medium nach einer bestimmten Zeit gelangen. Bei isotropen Körpern ergibt sich in der Hinsicht eine Kugel, zum Zeichen, daß vom Mittelpunkte aus das Licht nach allen Seiten gleich schnell sich fortpflanzt. Anders bei den optisch einachsigen Körpern. Für sie gilt nach allen zuverlässigen Präzisionsunter-

suchungen in der Tat die Vorstellung, die schon Chr. Huygens 1678 bei seinen berühmten Darlegungen über die Doppelbrechung des Kalkspates in genialer Voraussicht als die wahrscheinlichste betrachtete. Die Strahlengeschwindigkeitsfläche setzt sich bei ihnen zusammen aus einer Kugel für die ordentlichen Strahlen und einem Umdrehungsellipsoid, das an dem Ende der Achse c die Kugel tangiert für die außerordentlichen.

Die Richtung der geometrischen Hauptachse dieser Kristallgruppe kennzeichnet sich somit als solche einfacher Brechung, im übrigen pflanzen sich in den betreffenden Stoffen jeweils zwei Lichtbewegungen verschieden geschwind in jeder Richtung fort. Das bringen die Figuren 30a u. b zum Ausdruck. In ihnen ist die Vertikale die Richtung der Isotropie. Dabei ist die eine Lichtbewegung, die ordentliche o, stets gleich schnell, die andere, die außerordentliche e verschieden geschwind in den wechselnden Richtungen. Läßt man die Durchschnitte um die Vertikale rotieren, so erhält man das Gesamtschema: in Fig. 30a eine Kugel mit innerem verlängerten Rotationsellipsoid, in Fig. 30b ein zusammengedrücktes Umdrehungsellipsoid mit einer Kugel im Innern. Es sind die Fälle positiver und negativer Doppelbrechung.

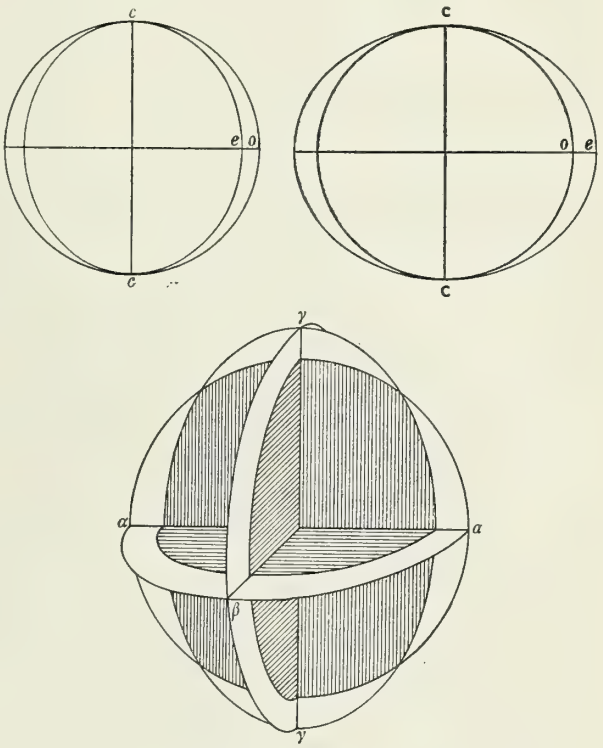


Fig. 30a, b, c, Strahlengeschwindigkeitsflächen doppelbrechender Kristalle.

Bei den zweiachsigen Kristallen ist die Strahlengeschwindigkeitsfläche entsprechend den grundlegenden Darlegungen A. Fresnels weit verwickelter. Fig. 30c, stellt sie vor. Besonders eigenartig ist die Durchdringung der beiden Lichtbewegungen der $\gamma\alpha$ — Ebene in vier Punkten, in welchen die sog. sekundären optischen Achsen münden. Die schon erwähnten primären optischen Achsen sind die Lote auf die Tangentialebenen an die beiden sich in den vier Punkten schneidenden Flächen.

Höchst anschaulich tritt in den Strahlengeschwindigkeitsflächen der gesetzmäßige Wechsel der Doppelbrechung mit der Richtung heraus. So zeigen Fig. 30a und b unmittelbar, daß die Differenz der Geschwindigkeiten für Strahlen in der Richtung der geometrischen Achse c = o ist und daß sie im allmählichen Übergange ihr Maximum in allen Linien senkrecht c erreicht. Beachtenswert ist bei solcher Beurteilung der Schnelligkeit des Lichtes nach verschiedenen

Richtungen kristallisierter Materie, daß im allgemeinen die Geschwindigkeit der Strahlen mit der ebener Wellen nicht zusammenfällt. Zutreffend ist es zwar in jeder Richtung isotroper Körper, wie die Fig. 31a zeigt. Die ebene Wellenfläche ist in gewisser Zeit bis WW, also um v (gemessen auf der Wellennormale) vorangeschritten und dasselbe Maß der Geschwindigkeit gilt für den Lichtstrahl MS. Nicht aber ist das der Fall in Fig. 31b, in welcher Lichtstrahl MS und Wellennormale MN einen Winkel α miteinander machen. In besonderen Lagen, so bei der Figur 31b bezüglich MS′ und MS″ tritt das Verhältnis der Fig. 31a wieder ein.

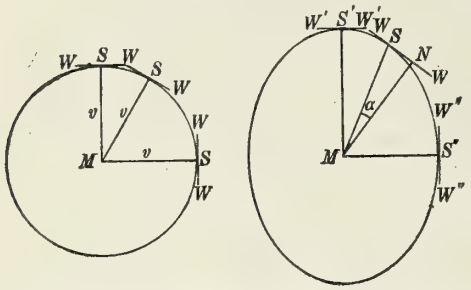


Fig. 31 a, b. Strahlen und Wellennormalen bei isotropen und anisotropen Körpern.

Im übrigen kann hier füglich von der Herleitung der oben angeführten Schemata, gleichwie von der näheren Schilderung noch anderer „Bezugsflächen" abgesehen werden, welche die Lichtbewegung bei den doppelbrechenden nicht zirkularpolarisierenden Kristallen mehr oder minder einfach erläutern. Hervorgehoben sei, daß sie alle zentrosymmetrisch sind; ein Gegensatz zwischen Richtung und Gegenrichtung ist bei Kristallen in optischer Hinsicht bislang nicht gefunden. Sei hier nur noch als allgemein wichtiger Gesichtspunkt die Eigenart des Maßes der Wellenlänge in doppelbrechenden Körpern herausgehoben. Sie hat in ihnen die Konstanz verloren, durch welche sie für jede bestimmte Farbe in isotropen Medien auszeichnet ist. In anisotropen Stoffen wechselt die Wellenlänge λ nicht nur mit der Farbe, sondern auch, soweit die außerordentlichen Lichtwellen in Betracht kommen, gesetzmäßig mit der Richtung. So ist es also möglich, Wellenlängenflächen zu konstruieren, ähnlich wie oben Strahlengeschwindigkeitsflächen erörtert sind. Diese λ-Flächen stehen letzteren ziemlich nahe, doch haben sie bei der außerordentlichen Lichtbewegung optisch einachsiger Körper nicht die Gestalt eines Rotationsellipsoids, sondern eines entsprechend gelegenen Ovaloides. Die höchst eigenartige Veränderlichkeit der Wellenlänge in einer Hauptebene eines optisch zweiachsigen Kristalls gibt Fig. 32 wieder.

λ-Flächen.

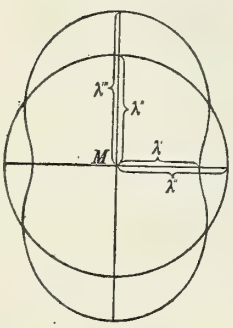


Fig. 32. Ein Hauptschnitt der Wellenlängenfläche bei optisch zweiachsigen Körpern.

Unterscheidung isotroper und anisotroper Körper.

Wenden wir uns nunmehr der kristallographisch optischen Praxis zu, so erhebt sich vor allem die Frage, wie isotrope Stoffe von anisotropen zu unterscheiden sind.

Die ungemein wichtige Untersuchung, ob der eine oder andere Fall vorliegt, wird beim Arbeiten mit dem mineralogischen Mikroskop durch den Gedanken geleitet, daß es gelingen wird, die beiden durch Doppelbrechung entstandenen Lichtbewegungen zur Interferenz zu bringen und daran den Fall der Anisotropie zu erkennen. Der Gang auf diesem ganz richtigen Wege wird nun dadurch zu einem sehr bequemen, daß man linear polarisiertes Licht be-

Linear polarisiertes Licht.

nutzt. Es ist das, wie E. L. Malus (1810) erkannte, im Gegensatz zum gewöhnlichen Lichte eine sehr einfache Art, bei der nämlich die Ätherschwingungen ständig in nur einer Ebene erfolgen. Man kann sie sich durch Reflexion des Lichtes an mancherlei Medien, auch durch Brechung oder am besten mittels Nicolscher Prismen herstellen; letztere sind Kalkspatpräparate, in welchen der eine von den beiden durch Doppelbrechung entstandenen Lichtstrahlen durch Totalreflexion an einer Zwischenschicht von Canadabalsam entfernt wird. Der andere zur Verfügung bleibende ist für alle Farben vollkommen linear polarisiert, gleichwie, beiläufig gesagt, auch der zur Seite geworfene. Gewöhnliches Licht, das durch ein Nicolsches Prisma geht, wird zu linear polarisiertem. Man kann sich daher einen solchen Polarisator vorstellen wie ein Gitter für Lichtschwingungen; es läßt nur Schwingungen einer Ebene NN hindurch. Somit ist es ganz verständlich, daß zwei Nicols parallel (d. h. mit gleichgerichtetem NN) hintereinandergestellt Licht passieren lassen, aber nicht wenn sie zueinander gekreuzt stehen, denn das vom ersten Nicol kommende, parallel NN schwingende Licht stößt mit senkrecht zu NN des zweiten Nicols gerichteten Schwingungen auf ihn; es wird „ausgelöscht". In dem dunklen Gesichtsfelde der gekreuzten Nicols (des Polarisators und des Analysators) werden üblicherweise die Präparate studiert.

Orthoskopische und konoskopische Untersuchung.

Sehr bald schon nach Entdeckung der grundlegenden Verhältnisse spaltete sich die Methode der Untersuchung im polarisierten Lichte in zwei Weisen, die man heute gern die orthoskopische und die konoskopische nennt. Orthoskopie lehrt die optische Art des zu untersuchenden Objektes in Richtung der Mikroskopachse kennen, während die Konoskopie alle Richtungen auf einmal kennzeichnet, die innerhalb eines bestimmten Lichtkegels sich befinden. Die noch oft verwendeten Ausdrücke Untersuchung im parallelen sowie im konvergenten polarisierten Lichte sollen das nämliche besagen. In der Art des vom beobachtenden Auge aufgenommenen Bildes sind die beiden Methoden sehr verschieden, insofern beim Orthoskopieren das Präparat selbst wahrgenommen wird, beim Konoskopieren indes die von ihm veranlaßte Interferenzfigur.

Verhalten isotroper Körper zwischen gekreuzten Nicols.

Orthoskopische Methoden. Wie E. L. Malus fand, ist es ein Charakteristikum für isotrope Stoffe, daß sie an der Schwingungsebene in sie eindringenden linear polarisierten Lichtes nichts ändern. Somit bewirken sie im orthoskopischen dunklen Gesichtsfelde der gekreuzten Nicols keine Störung. Das Gesichtsfeld bleibt dunkel; Lagenveränderungen des isotropen Mediums machen nichts aus.

Verhalten anisotroper Körper zwischen gekreuzten Nicols.

Anders die anisotropen Substanzen. Eine doppelbrechende Platte möge man sich vorstellen wie ein Doppelgitter für Lichtschwingungen und zwar mit aufeinander senkrechten Gitterrichtungen RR und SS. Fällt linear polarisiertes Licht derart auf sie, daß seine Schwingungsrichtung parallel RR oder SS verläuft, so erhält es ungehinderten Durchpaß und es wird dann vom Analysator, der zum Polarisator gekreuzt steht, vernichtet. Nicht so in den Zwischenstellungen, wie Fig. 33 eine erläutern möge. NN ist die Schwingungsebene des vom Polarisator kommenden Lichtes. In der doppelbrechenden Platte, deren „Haupt-

schwingungsrichtungen" parallel RR und SS verlaufen, die also keinen unmittelbaren Durchlaß gewährt, findet eine Zerlegung von NN in r und s statt. So pflanzen sich denn in dem anisotropen Körper zwei Wellenbewegungen fort; sie haben verschiedene Geschwindigkeiten, weisen also bei ihrem Austritt eine Wegdifferenz auf und gelangen, sie in Luft beibehaltend, zum Analysator, dessen Schwingungsebene parallel N_1N_1 geht. Auch hier kommt es zur Zerlegung: r und s geben auf N_1N_1 Komponenten x und y ab, die als Schwingungen in derselben Ebene miteinander interferieren. Für gewöhnlich studiert man diese Interferenz im Tageslichte. Wenn also auch für eine Lichtsorte gerade Vernichtung statt hat, so ist das doch nicht für die übrigen der Fall; sie setzen sich zu einer Polarisationsfarbe zusammen. Diese von F. Arago (1811) entdeckte und von A. Fresnel zuerst richtig erklärte Polarisationserscheinung ist ein für anisotrope Körper höchst charakteristisches Merkmal.

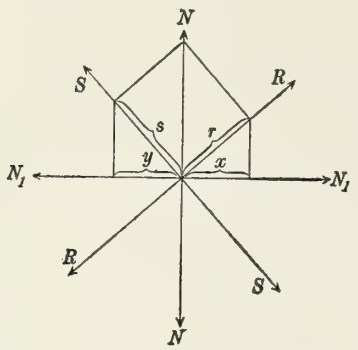


Fig. 33. Erläuterung der Interferenz in einer doppelbrechenden Platte zwischen gekreuzten Nicols.

Abhängigkeit des Polarisationstons von der Stärke der Doppelbrechung und der Plattendicke.

Natürlich muß die Art des Polarisationstones, der ja ein Ausdruck für die Wegdifferenz ist, welche das Licht in seinen Schwingungen r und s in der doppelbrechenden Substanz erhalten hat, abhängig sein einmal von der spezifischen Art der Platte und weiter von ihrer Dicke d. Je größer letztere, desto größer ist die Wegdifferenz, welche die beiden verschieden geschwinden Lichtbewegungen r und s erfahren. So ist man zu der einfachen Gleichung $\Delta = (n_2 - n_1)\,d$ gelangt, in der Δ die erwähnte Wegdifferenz, $n_2 - n_1$ die Stärke der Doppelbrechung, durch die Differenz der Brechungsexponenten ausgedrückt, und d die Plattendicke bedeutet.

Keilwirkung.

Um diese Verhältnisse in allen Abstufungen verfolgen zu können, benutzt man in der mineralogischen Praxis wohl einen Keil, der aus doppelbrechendem Material gefertigt ist; er hat als solcher verschiedene von der Schneide aus zunehmende Dicke. Die Größe $n_2 - n_1$ ist bei ihm natürlich überall gleich. So hängt denn Δ, und mit ihm die Polarisationsfarbe, nur von d ab. Beleuchtet man mit monochromatischem Lichte z. B. Rot, so erkennt man zwischen gekreuzten Nicols dunkle und rote Streifen. Die dunklen zeigen Vernichtung an, die hellen Verstärkung. Wo Auslöschung für Rot statthat, wird sie für Grün nicht gegeben sein. Benutzt man also zugleich rotes und grünes Licht, so werden rote und grüne Streifen wechseln; wo es hell für Rot ist, ist es dunkel für Grün und umgekehrt. Bei Tageslicht kommen alle Newtonschen Farben in regelmäßiger Weise zur Geltung: man beobachtet das wunderschöne Bild von ineinander verfließenden Bändern, deren Folge sich nach der Wiederkehr bestimmter Farben in solche 1., 2., 3., 4. usw. Ordnung teilt.

Es ist hiernach ohne weiteres verständlich, daß die Doppelbrechung $(n_2 - n_1)$ einer Platte unter Ausnutzung des Polarisationstones und der Präparatdicke erschlossen werden kann. Der Interferenzfarbe entspricht ja eine bestimmte aus

Tabellen zu entnehmende Wegdifferenz Δ, die Plattenstärke wird am besten mittels Sphärometers erschlossen. Sehr praktisch sind für die wichtige Messung der Doppelbrechung sog. Kompensatoren nach Art des von J. Babinet angegebenen. Es handelt sich dabei um zwei zueinander bewegliche Quarzkeile, die mit ihren c-Achsen um 90^0 verwendet übereinander liegen; wo sie gleiche Dicke haben, findet optische Kompensation statt, die sich zwischen gekreuzten Nicols durch einen dunklen Streifen geltend macht. Die Einschaltung einer doppelbrechenden Platte verschiebt dieses Interferenzband um eine auszumessende Strecke; ihr Betrag ist ein Anhalt für die Wegdifferenz Δ. Bei bekannter Plattendicke ist es leicht, die Doppelbrechung des gesuchten Präparats nach der oben erwähnten einfachen Gleichung unter Berücksichtigung einer Kompensatorkonstanten zu ermitteln. Kompensatoren.

Natürlich wird auch die bekannte Prismenmethode angewandt, um die Hauptbrechungsexponenten und damit ihre Differenz, also den Grad der Doppelbrechung festzustellen. Prismen.

Für die Beobachtung der Anisotropie undurchsichtiger Stoffe gab J. Königsberger eine einfache Vorrichtung an, mit der man das Vorhandensein zweier ungleicher Schwingungen im senkrecht zur Platte reflektierten Lichte nachweist. Doppelbrechung undurchsichtiger Körper.

Die zwischen gekreuzten Nicols herrschende Dunkelheit im Gesichtsfelde des Mikroskops wird durch eine doppelbrechende Platte nicht gestört, wenn ihre Hauptschwingungen RR und SS, die ja gewissermaßen glatte Wege für das Licht darstellen, mit den Schwingungsrichtungen des Nicols NN und N_1N_1 zusammenfallen. Bei Abweichung aus dieser Lage hellt die Platte auf. So ist es denn leicht, bei bekannter Lage von NN und N_1N_1 die Lage von RR und SS, des sog. Auslöschungskreuzes, festzustellen. Man bringt das Präparat in Dunkellage. Das NN und N_1N_1 parallel gespannte Fadenkreuz im Okular, das man gleichzeitig mit dem Präparat sieht, projiziert dann ohne weiteres RR und SS auf die Platte. Bilden diese Richtungen mit einer kristallographisch herausgehobenen Kante einen von 0^0 bzw. 90^0 abweichenden Winkel, so spricht man von einer Schiefe der Auslöschung zur Kante, deren Winkel α man mit Hilfe der Kreisteilung am Objekttisch ausmessen kann. Auslöschungsrichtungen.

Ersichtlich ist durch diese Beobachtung ein sehr wertvolles Kennzeichen gewonnen, ein Zahlenwert, der für die betreffende Substanz charakteristisch ist.

Die Wichtigkeit dieser Größe α macht es verständlich, daß man ganz besonders darauf Bedacht genommen hat, sie möglichst genau zu bestimmen. Dazu dienen z. B. grelle Beleuchtung, die auch geringe Abweichung von der Dunkelstellung noch erkennen läßt, das sog. Bertrandsche Doppelquarzokular, der Macé de Lépinaysche Doppelquarzkeil, die Wrightsche Doppelkeilplatte u. a., die hier nur als Zeichen für die Mannigfaltigkeit des einschlägigen mineralogischen Instrumentariums angeführt, aber nicht erläutert werden sollen.

Schon aus der Überlegung von S. 602 geht hervor, worauf nochmals beiläufig hingewiesen sei, daß die Arme des Auslöschungskreuzes nicht gleichwertig sind; der eine, er sei gg genannt, entspricht der Schwingungsebene einer Unterscheidung der langsamen und schnellen Welle.

schnellen, der andere, kk, der einer langsamen Lichtbewegung. So ist es also möglich, eine doppelbrechende Platte nicht nur bezüglich der Schiefe des Auslöschungskreuzes zu einer Kante zu kennzeichnen, sondern auch noch dazu anzugeben, ob RR oder SS die Richtung gg oder kk ist. Diese wichtige Untersuchung wird in der mineralogischen Praxis mit Hilfe eines in seiner Orientierung bezüglich gg und kk bekannten Präparats, meist eines Gipsblättchens vom Rot 1. Ordnung oder eines doppelbrechenden Keils, ausgeübt und zwar auf Grund der Überlegung, daß bei einer Parallellagerung von kk und gg der zu untersuchenden Platte mit kk und gg des Hilfspräparates eine höhere Polarisationsfarbe eintreten muß als in der Lage, bei welcher kk der Platte parallel gg des Gipsblättchens oder des Keils verläuft.

Kennzeichnung von optischen Gruppen durch die Lage der Auslöschungskreuze.

Auf Grund der Beobachtungen über die Lage der Auslöschungsrichtungen läßt sich nun leicht die Zugehörigkeit eines Stoffes zu einer oder anderen der optischen Gruppen ermessen. Natürlich kommen hier nur anisotrope Körper in Betracht. Bei ihnen ist die Lage des Auslöschungskreuzes unmittelbar durch die optische Symmetrie gegeben, bei den optisch einachsigen zunächst also durch die eines Rotationsellipsoides mit Achse c als Drehachse. Beliebige kleine Flächenteile kann man als eben denken; die Spur der Symmetrieebenen des Ellipsoides zeichnen auf ihnen alsbald die Lage der Auslöschungen (Fig. 34). Dabei ist charakteristisch, daß jeweils der im Schnitt durch Achse c schwingende Strahl der außerordentliche e, der dazu senkrecht schwingende der ordentliche o ist. Bei orthotrimetrischen, monoklinen und triklinen Kristallen kann man sich durch den Gesichtspunkt leiten lassen, daß geometrische Symmetrie der Holoedrie und optische Symmetrie bei ihnen gleich sind. So ist es ganz ohne weiteres ersichtlich, daß z. B. im monoklinen System die Auslöschungskreuze stets symmetrisch zum Schnitt durch die Achsen a und c liegen müssen. Die speziellen Werte der im allgemeinen variablen Schiefen wechseln von Substanz zu Substanz. So wurde die Neigung der Auslöschungsrichtung gg zur Achse a auf der seitlichen Fläche z. B. beim Orthoklas = 5°, beim Augit die von kk zur Achse c = 42° befunden.

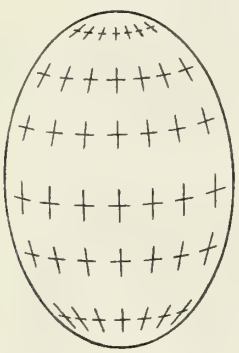


Fig. 34. Lage der Auslöschungsrichtungen auf dem Symbol eines optisch einachsigen Kristalls.

Universalmethode.

All diese Überlegungen können für die Untersuchung der Kristalle insbesondere mit Hilfe von Drehapparaten noch intensiver nutzbar gemacht werden, wie es besonders E. v. Fedorow und F. E. Wright gezeigt haben. Es gelingt in der Tat mit Hilfe nur einer Platte, die auf drehbaren Universaltischen in wechselnden Richtungen untersucht wird, alle optischen Konstanten des betreffenden Stoffes, wenn auch nur in Annäherung, zu ergründen.

Pleochroismus.

Wie bereits im einleitenden Kapitel S. 535 mitgeteilt ist, bringt es der Wechsel der optischen Eigenschaften mit der Richtung bei bestimmten Kristallgruppen mit sich, daß die Farbe bei der Durchsicht durch einen Kristall in oft überraschend drastischer Art bei seiner Drehung wechselt; so erscheint der

monokline Epidot parallel der Achse c durchschaut grün, senkrecht dazu braun. Beim orthotrimetrischen Cordierit wechselt dieser Richtungspleochroismus nach den drei kristallographischen Achsen in blau, grüngelb und indigoblau.

Die Verteilung der Farbentönung nach der Richtung wird durch die Symmetrie der optischen Gruppe bedingt. Natürlich ist eine Verschiedenheit der Absorption mit der Richtung bei isometrischen Kristallen nicht denkbar.

Nun kommt aber noch hinzu, daß sich Farbenverschiedenheiten auch auf derselben Fläche je nach der Schwingungsrichtung zeigen, d. h. die beiden durch Doppelbrechung entstandenen Lichtstrahlen können verschieden gefärbt sein, etwa grün und braun, gelb und rot. Man erkennt das mit Hilfe eines Nicols, durch das man erst die eine, dann die andere Lichtschwingung beobachtet.

Die grundlegenden Untersuchungen über Pleochroismus sind insbesondere D. Brewster (1817), W. Haidinger (1845 und später) sowie W. Voigt (1884) zu verdanken.

Eine der für die allgemeine Auffassung der Kristallstruktur wichtigsten optischen Eigenschaften ist schließlich die Zirkularpolarisation.

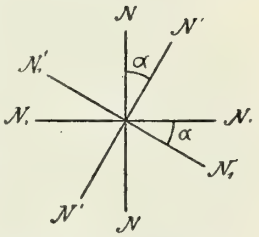


Fig. 35. Drehung der Schwingungsebene monochromatischen linear polarisierten Lichtes beim Durchgang durch eine zirkularpolarisierende Platte.

Zirkularpolarisation.

Klassisch durch die Untersuchungen von F. Arago (1811), J. B. Biot (1812), J. Herschel (1821) und A. Fresnel (1822) ist in der Hinsicht der Quarz. Eine Platte parallel der Basis dieses trigonalen Minerals dreht die Schwingungsebene von linear polarisiertem Lichte, das sie durchsetzt. Schwingt in Fig. 35 das ankommende (einfarbige) Licht parallel NN, so verläßt es das Mineral mit Schwingungen parallel N′N′; α ist der Drehwinkel. Für Quarz z. B. beträgt er im Natriumlicht 21,72° bei einer 1 mm dicken Platte. Ein Analysator N_1N_1, der zum Polarisator gekreuzt steht, muß also im Natriumlicht um 21,72° verstellt werden, um bei eingeschobener Quarzplatte wieder Dunkelheit des Gesichtsfeldes hervorzurufen. α wächst proportional der Plattendicke; somit würde eine 2 mm dicke Quarzplatte die Schwingungsebene von Na-Licht 43,44° und ein 1,64 cm starkes Präparat um 360° drehen. Dazu kommt als wesentliches Moment, daß α mit der Lichtsorte sehr stark wechselt (Fig. 36); so ist der Wert für Linie D beim erwähnten Versuch = 21,72°, für Linie F aber = 32,50°. Bei Tageslicht stellt mithin eine Lagenveränderung des Analysators keine Dunkelheit her. Die Quarzplatte erscheint stets farbig. Schließlich wird die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen dadurch erhöht, daß die Quarzkristalle die Ebene des linear polarisierten Lichtes zum Teil nach rechts drehen (Rechtsquarze), zum Teil nach links (Linksquarze) in Übereinstimmung mit ihrem zwiefachen geometrischen Bau.

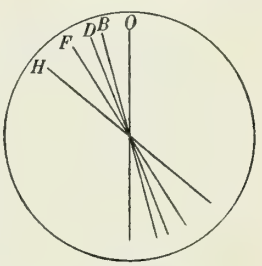


Fig. 36.
Drehung der Schwingungsebene verschiedener Farben linear polarisierten Lichtes beim Durchgang durch eine zirkularpolarisierende Platte mit Linksdrehung.

Zirkularpolarisation findet man auch bei gewissen isometrischen Kristallen (z. B. nach H. Marbach [1854] beim Natriumchlorat) und außer bei optisch einachsigen, wie Quarz, Zinnober, bei zweiachsigen Stoffen. Flüssige Kristalle besitzen z. T. ein ganz außerordentlich großes Drehvermögen, ein um 3000 bis 4000 mal stärkeres nämlich, als es der Quarz aufweist.

Das innere Wesen der Zirkularpolarisation wird dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine besondere Doppelbrechungserscheinung handelt. Bei drehenden isometrischen Kristallen besteht die Strahlenfläche aus zwei konzentrischen Kugeln, die, der Schraubenbewegung des Lichtes entsprechend, ohne Zentrum der Symmetrie und ohne Symmetrieebenen sind. Bei geometrisch wirtelig gebauten in Richtung der Hauptachse „optisch aktiven" Kristallen bildet die Strahlenfläche zwei sich nicht berührende Rotationsflächen von nämlicher symmetrieloser Art.

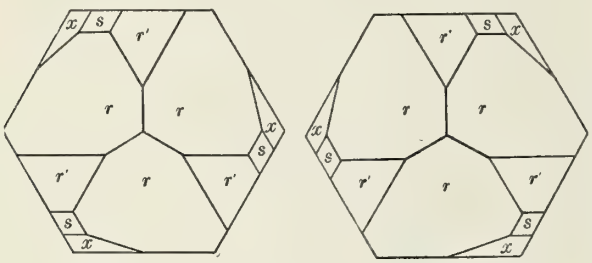


Fig. 37. Enantiomorphie des Quarzes.
Fig. 37a Linksquarz. Fig. 37b Rechtsquarz.

Beziehung zwischen Zirkularpolarisation und Kristallform.

Bezüglich der Kristallform der drehenden Substanzen gilt ein bedeutsames Gesetz. Es besagt, daß die beiden optisch entgegengesetzten Ausbildungen gewendet und zueinander enantiomorph sind; es fehlt ihnen wie im optischen Verhalten so auch in der Kristallform jede Spiegelungssymmetrie. Das hängt mit der allgemeinen Regel zusammen, nach der die Form eines Kristalls kein Symmetrieelement haben kann, welches im physikalischen Verhalten nicht besteht; die geometrische Symmetrie hat den niedrigsten Grad. Weil nun im optischen Verhalten zirkularpolarisierender Kristalle Symmetrieebenen keine Rolle spielen, so sind sie auch im geometrischen Bau ausgeschlossen. Er kann nur Drehungssymmetrie besitzen. Nicht aber sind alle Stoffe mit gewendeten Kristallformen optisch aktiv, wie man sich z. B. am nicht drehenden Sylvin überzeugen kann.

Nachahmung der Zirkularpolarisation.

Von hohem Interesse ist es fernerhin, daß es gelingt, die Erscheinung am zirkularpolarisierenden Quarze durch Kombinationen von recht dünnen Glimmerspaltblättchen nachzuahmen. Zu dem Zwecke schichtete E. v. Reusch (1869) eine größere Anzahl dieser Lamellen wendeltreppenartig unter jeweiliger Drehung von 120° nach rechts oder links zueinander auf. Entsprechend erzielte er die Erscheinung der Rechts- oder Linksdrehung.

Konoskopische Methoden. Eine herrliche Fülle der Erscheinungen bietet die Untersuchung der Kristalle im konvergenten, polarisierten Lichte dar, eine Methode, deren Ausbau in theoretischer und praktischer Hinsicht sich eine große Reihe von Forschern gewidmet hat; es seien besonders genannt D. Brewster, G. B. Airy, F. E. Neumann, A. Bertin, E. Lommel, A. Des Cloizeaux, A. v. Lasaulx, E. Bertrand, F. Becke. Die Betrachtung des konoskopischen Interferenzbildes läßt sich am Mikroskop durch einfache,

schon S. 594 erwähnte Kunstgriffe leicht ermöglichen; das Instrument eignet sich ganz besonders für die einschlägige Untersuchung dünner Präparate; bei dickeren Platten sieht man die konoskopischen Erscheinungen in ausgezeichneter Schönheit im Polarisationsinstrument von Nörremberg und von P. v. Groth. Auf einige besonders typische Verhältnisse sei nunmehr hingewiesen.

Isotrope und anisotrope Körper bei konoskopischer Beobachtung.

Selbstverständlich ergeben isometrische Kristalle auch konoskopisch keine Polarisationswirkung; sie sind ja wie die amorphen Körper in allen Richtungen isotrop. Anders die optisch einachsigen Substanzen. In Schnitten senkrecht zur Achse c liefern sie die schöne, einfach zu erklärende Erscheinung eines schwarzen Kreuzes mit (im Tageslicht bunten) im monochromatischen Lichte dunklen und hellen Ringen (Fig. 38). Beim Drehen des Präparates ändert sich die Erscheinung nicht, so daß sich die unendliche Zahl von vertikalen Symmetrieschnitten in drastischer Deutlichkeit kennzeichnet. Bei zirkularpolarisierenden Stoffen, wie beim Quarz, setzen die dunklen Kreuzesarme am innersten Ringe ab, es zeigt sich daher ganz entsprechend der Erscheinung im parallelen polarisierten Lichte (die ja im Mittelteil der konoskopischen Bilder wiederkehrt) ein im Tageslicht farbiges Innenfeld (Fig. 39).

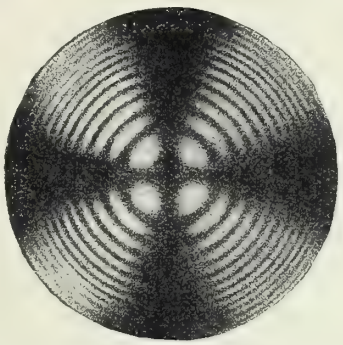


Fig. 38. Konoskopisches Interferenzbild einer optisch einachsigen Kristallplatte senkrecht zur optischen Achse. (Nach Hauswaldt.)

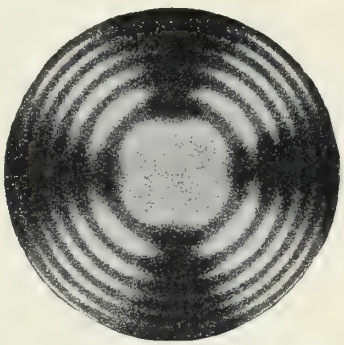


Fig. 39. Konoskopisches Interferenzbild einer zirkularpolarisierenden Quarzplatte. (Nach Hauswaldt.)

Zu betonen ist, daß natürlich alle Schnitte optisch einachsiger Kristalle Interferenzsysteme ergeben. Ihre Symmetrie ist gekennzeichnet durch die Beziehung zum Rotationsellipsoid, dem optischen Symbol der in Rede stehenden Klasse.

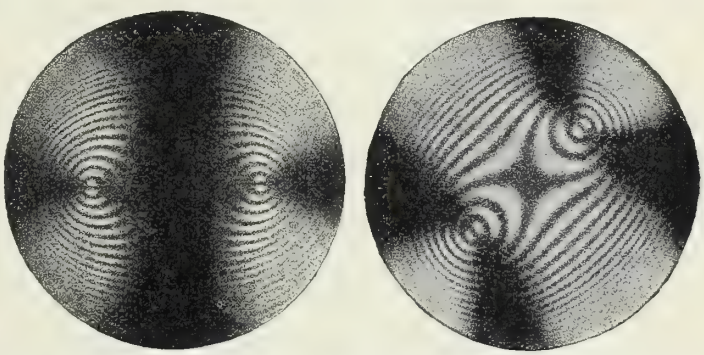


Fig. 40a, b. Konoskopische Interferenzbilder optisch zweiachsiger Kristallplatten senkrecht zur ersten Mittellinie. (Nach Hauswaldt.)

Für die optisch zweiachsigen Kristalle sind besonders bedeutsam die Erscheinungen auf Schnitten senkrecht zu den Mittellinien, vor allem zur ersten. Je nach der Stellung zu den Nicolhauptschnitten hat man das Bild der Fig. 40a oder 40b. In letzterem ist der Einstich der optischen Achsen (am Scheitelpunkt der Hyperbeln) in erwünscht scharfer Art bezeichnet. Für die Größe des Winkels

der optischen Achsen ist demnach der Abstand dieser Punkte ein Maß, das man mit geeigneter Skala auswerten kann. In der Hinsicht zeigte E. Mallard (1882), daß es sich im konoskopischen Interferenzbilde um eine gerade Projektion handelt, bei welcher der Winkelabstand E der optischen Achsen vom Mittelpunkte des Gesichtsfeldes durch die sehr einfach Beziehung k . sin E = D gegeben ist. k bedeutet ist die für das Mikroskop durch bekannte Beispiele festzustellende sog. E. Mallardsche Konstante und D die in Teilen einer Skala gemessene Entfernung eines Punktes vom Mittelpunkte des Feldes. Daß man solch wichtige Winkelgrößen, wie die der optischen Achsen im Kristall eine ist, bei Kenntnis des mittleren Brechungsexponenten selbst dann noch im konoskopischen Bilde ermitteln kann, wenn nur eine Achse im Bilde erscheint, haben F. Becke und E. F. Wright gelehrt. Auch hat man besondere Achsenwinkelapparate (Konometer) konstruiert, um den Winkel der optischen Achsen zu messen. Ist er so groß, daß die Achsen in Luft nicht mehr austreten, so drängt man ihn durch Eintauchen des Präparates in Öl oder andere starkbrechende Flüssigkeiten zusammen. Es handelt sich also bei solchen Messungen um den äußeren Winkel 2 Ea in Luft oder 2 Ha in Öl, nicht um den wahren 2 Va im Inneren des Kristalls; 2 Ea und 2 Ha sind aber ebenso charakteristisch für die Substanz wie 2 Va und mit ihm durch einfache Beziehungen verknüpft. Außer der Größe des Winkels der optischen Achsen ist der Grad seiner Dispersion für verschiedene Farben als Kennzeichen der Stoffe von hohem Wert. Die Farbenverteilungen an den optischen Achsen zeigen an, ob z. B. der Winkel für Rot größer ist als für Blau oder umgekehrt.

Fallen die Mittellinien oder die Ebenen der optischen Achsen auseinander, so macht sich die veränderte Symmetrie alsbald durch die Verteilung der Farbentöne im Achsenbilde geltend. Und so kann man z. B. erschließen, ob ein orthotrimetrischer, monokliner oder trikliner Stoff vorliegt. Vorbildlich sind in dieser Hinsicht der Dispersionsverhältnisse immer noch die schönen Untersuchungen von A. Des Cloizeaux.

Auf all diese praktisch wichtigen und oft farbenschönen Erscheinungen kann hier nur kurz hingewiesen werden, ebenso auf die Hilfsmittel, um im konvergenten polarisierten Lichte den Charakter der Doppelbrechung zu erkennen. Es handelt sich ja an dieser Stelle allein darum, die große Mannigfaltigkeit der Ausbeute optischer Untersuchung an Kristallen zu betonen. Es ist recht sehr zu hoffen, daß auch der Chemiker mehr und mehr diese so eleganten, schnell auszuführenden Methoden sich zu eigen macht. Sie können ihm bei seinen Arbeiten in tausend Fällen eine wertvolle Hilfe sein.

Optische Anomalien. Dem Bericht über besonders wichtige Umstände des normalen optischen Verhaltens der kristallisierten Stoffe seien ein paar Bemerkungen über nicht minder interessante optische Anomalien angeschlossen.

Es wurde schon von den ersten Forschern auf dem Gebiete der Kristalloptik wie D. Brewster (1781—1868) gefunden, daß Kristalle sich nicht selten optisch anders verhalten, als man nach ihrer Form erwarten muß. Geometrisch isometrische Gebilde erweisen sich zuweilen als anisotrop, hexagonale als zwei-

achsig und dergleichen mehr. Die Erklärungen liegen in verschiedenen Umständen. Einmal handelt es sich um Spannungserscheinungen. In ausgezeichneter Art kann man das am Glase erkennen, das beim Drücken oder Ziehen, auch bei ungleicher Erwärmung, oder nach schneller Abkühlung doppelbrechend ist. Dabei sieht man deutlich, wie in schlecht gekühlten, gespannten Gläsern die Form der Oberfläche sich geltend macht, insofern z. B. bei viereckiger Gestalt sich eine Sektorenteilung im Anschluß an die vier Randteile zeigt, bei achteckigen Gläsern eine Achtfeldergliederung, bei runden eine konzentrische Aufteilung im polarisierten Lichte erscheint. Ursachen der Anomalien.

Ganz ähnlich und auf innere Spannungen zurückzuführen ist das Verhalten mancher isometrischer Mischkristalle, z. B. nach F. Klocke des Alauns. R. Brauns erwies, daß chemisch einheitliche Kristalle dieser Verbindung, etwa reine Tonerdealaune, isotrop sind, ihre isomorphen Mischungen z. B. mit Chromalaun aber doppelbrechend; dabei zerfällt ein Oktaeder gemischten Alauns in Sektoren, deren Basis die acht Kristallflächen sind, und deren Spitzen im Mittelpunkte des Oktaeders zusammentreffen. Man erkennt also auch hier den Einfluß der Begrenzungselemente.

Im übrigen ist bei der Erklärung dieser Erscheinungen zu bedenken, daß nach O. Wiener eine sehr feine Schichtung isotroper Teile, die bei isomorphem Zusammenkristallisieren gewissermaßen durch Pulsieren des Ausscheidungsvorganges sehr wohl zustande kommen kann, Doppelbrechung bewirkt.

Nur scheinbar abnorm sind manche Paramorphosen. Es sind das Kristalle, die in eine zweite Gleichgewichtslage übergegangen sind, ohne ihre Form merklich zu ändern. Das trifft in sehr interessanter Weise beim Leuzit zu, der in Laven, also bei hoher Temperatur isometrisch in Form von Ikositetraedern entstand, bei 700° aber in eine orthotrimetrische, also doppelbrechende Art unter Beibehaltung der isometrischen Gestalt sich verwandelte. So herrscht denn bei gewöhnlicher Temperatur ein Gegensatz zwischen Form und Optik, der aber von C. Klein durch den Nachweis der Modifikationsänderung aufgeklärt wurde.

Die optische Anomalie des Leuzits ist also nur eine scheinbare. Das nämliche ist der Fall bei den Erscheinungen der Mimesie, wie man sie in höchster Vollendung beim Borazit findet. Er stellt ein in allen Feinheiten des Winkelbaues und der Flächenanlage isometrisch tetraedrisch-hemiedrisches Mineral vor, das sich bei der optischen Untersuchung überraschender Weise als orthotrimetrisch und regelmäßig verzwillingt erwies. In ihm liegt einer der Fälle vor, bei denen, wie insbesondere E. Mallard zeigte, niedersymmetrische Kristallstrukturen sich höhersymmetrischen durch Zwillingsbildungen nähern. Der Borazit ist nicht etwa isometrisch entstanden und paramorphosiert, sondern von vornherein kraft seiner mimetischen Art mit scheinbar isometrischer Form und optisch orthotrimetrischem Wesen gebildet. Ein anderes schönes und verbreitetes Beispiel solcher Mimesie ist der trikline Mikroklinfeldspat, der geometrisch kaum vom monoklinen unterschieden werden kann. Möglicherweise sind die sog. Orthoklase derart fein verzwillingte Mikrokline, daß auch die

optischen Mittel bei der Erkennung des triklinen Gefüges versagen. Derartige Bauten scheinbar höherer Symmetrie bezeichnet P. v. Groth, wie schon S. 584 erwähnt wurde, als Fälle der Polysymmetrie.

IV. Thermische, magnetische und elektrische Verhältnisse der Kristalle. Die enge Verknüpfung von Kristallographie und Physik zeigt sich nicht zum wenigsten in der Gemeinsamkeit mancher Lehr- und Arbeitsgebiete. Wie weit es Aufgabe der Mineralogen sei, die physikalischen Eigenschaften der Kristalle in ihren Hochschulvorträgen zu behandeln, und was in der Hinsicht gewissermaßen von Amts wegen an Bemühungen zur Ausdehnung und Vertiefung der wissenschaftlichen Kenntnis dem experimentierenden und theoretisierenden Mineralogen und was dem Physiker obliege, darüber gehen die Meinungen stark auseinander. Insbesondere ist das bezüglich der thermischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Fall. Am verbreitetsten ist wohl die Neigung, der mineralogischen Behandlung nur die Umstände zu überweisen, die für die allgemeine Auffassung der Kristallnatur wichtig, für die Kennzeichnung der Arten bedeutungsvoll sowie für die Ausarbeitung mineralogisch-petrographischer Methoden wertvoll sind. So müßig an sich eine solche Scheidung der Wissensgebiete ist, so erscheint eine entsprechende Einengung, z. B. des mineralogischen Unterrichtsbetriebes, praktisch doch nicht unberechtigt. Sie sei auch hier im obigen Sinne befolgt.

Thermische Eigenschaften.

Den Mineralogen interessieren von den thermischen Eigenschaften der Stoffe in hohem Maße die Gestaltsveränderungen, welche die Kristalle bei Temperaturwechsel erfahren.

Gestaltsveränderung der Kristalle durch die Wärme.

Die ersten Beobachtungen darüber machte F. E. Mitscherlich (1823), auch haben sich frühzeitig F. E. Neumann (1833) und H. Fizeau (1864) u. a. auf diesem Gebiete eingehend betätigt. Das durch den Entdecker der thermischen Deformation von Kristallen klassisch gewordene Beispiel ist der Kalkspat. Mitscherlich maß den Winkel seiner Rhomboederflächen bei 10° zu $74^0\ 55^1/_2'$. Um die etwaige Änderung bei erhöhter Temperatur feststellen zu können, ließ er den Kristall in ein Bad erwärmten Quecksilbers eintauchen, aus welchem sich die am Goniometer einzustellende Fläche nur für ganz kurze Zeit erhob. Er fand den entsprechenden Winkel bei 110° zu $75^0\ 4'\ 2''$, mithin eine Veränderung von $8'\ 32''$. Es handelt sich also um eine ziemlich geringe Umgestaltung der Kalkspatkristalle. Bei anderen Stoffen ist es ähnlich. Natürlich gestatten solche goniometrische Untersuchungen es noch nicht, die Werte der Ausdehnung in verschiedenen Richtungen zu bestimmen. Mitscherlich hat sich aber auch bereits in der Hinsicht durch Studien über die Volumdilatation des Kalkspats bemüht.

Der Überblick über die einschlägigen Erfahrungen macht es anschaulich klar, daß es sich bei dem Einfluß der Wärme auf Kristalle stets um zentrisch symmetrische homogene Deformationen handelt. Gegensätze hinsichtlich Richtung und Gegenrichtung gibt es in der Hinsicht nicht. Bei isometrischen Körpern hat man auch keinen Wechsel des Deformationsgrades mit der Richtung. Der Würfel bleibt ein Würfel, das Oktaeder besitzt für jeden Wärmegrad einen

Kantenwinkel von $70^0 31' 34''$; alle regelmäßigen Formen bleiben sich in ihren Flächenneigungen gleich. Eine Kugel verändert ihre allgemeine Form nicht, nur ihr Volumen, und zwar beim Erwärmen meist in positivem Sinne; gelegentlich (so beim Diamant voraussichtlich um -42^0) soll es, wie beim Wasser um $+4^0$, in der Hinsicht einen Wendepunkt geben.

Hexagonale, tetragonale und trigonale Kristalle zu Kugeln gedreht werden bei Temperaturänderungen zu Rotationsellipsoiden mit der Hauptachse als Drehrichtung. Die bekanntesten Beispiele sind Quarz mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 0,00000781 nach Achse c und 0,00001419 in allen Richtungen senkrecht c. Beim Erwärmen bildet sich also die Kugel zum abgeplatteten Ellipsoid um, Kalkspat hingegen wird zu einem verlängerten Ellipsoid; er dehnt sich nach der Hauptachse aus ($\alpha = 0{,}00002621$) und zieht sich senkrecht dazu zusammen ($\alpha = -0{,}00000540$), was gleichfalls von Mitscherlich bereits erkannt wurde. Ein Kalkspatstab, der $65^0 49^1/_2'$ gegen Achse c geneigt ist, bewahrt seine Länge bei allen Temperaturen. Die Rechtwinkligkeit von Basis zum Prisma sowie die Flächenwinkel in der Zone der Vertikalen werden natürlich bei allen wirteligen Kristallen beibehalten; schräge Flächen aber verändern ihre Neigung.

Bei allen orthotrimetrischen Kristallen wird eine Kugel zum dreiachsigen Ellipsoid mit den kristallographischen Richtungen a, b und c als F. E. Neumann-sche thermische Achsen, bei monoklinen kommt eine der Hauptrichtungslinien dieses Ellipsoides in b zu liegen, die anderen lagern in der zu b senkrechten Ebene, doch wechselnd mit der Temperatur, bei triklinen Kristallen liegt das Ellipsoid schief im Kristall, mit den Wärmegraden wandernd, wie J. Beckenkamp am Anorthit zeigte (1881).

Hiernach lassen sich fünf Gruppen mit verschiedenen thermischen Deformationen aufstellen: eine isometrische, eine wirtelige Abteilung und die des orthotrimetrischen, monoklinen und triklinen Systems.

Daß bei allen homogenen Deformationen durch die Wärme außer der Symmetrie der Zonenverband, somit auch die kristallographischen Indizes sich nicht ändern, sei hier nochmals hervorgehoben.

Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften.

Wie die Geometrie, so hängt auch die Optik eines Kristalls von der Temperatur ab. Die bei Zimmerwärme erzielten Daten der Brechungsexponenten gelten eben nur für diese Bedingung. Erwärmen und Abkühlen verursacht Veränderungen unter Erhaltung der Symmetrie, solange kein Modifikationsumschlag sich ereignet. Bei amorphen Körpern und isometrischen Kristallen fallen oder steigen die Brechungsexponenten mit der Erhöhung der Wärmegrade, wofür Steinsalz und Diamant Beispiele sind. Diese Gegensätzlichkeit der Wärmewirkung zeigt, daß hier eine komplexe Erscheinung vorliegt; sie wird mit C. Pulfrich als Übereinanderlagerung der Volumen- und der Absorptionsveränderung aufzufassen sein. Da erstere im allgemeinen bei Steigerung der Temperatur sich als Weitung des Kristallgebäudes äußert, so wirkt sie verkleinernd auf den Brechungsexponenten. Die gleichzeitige Änderung der Absorption des Lichtes veranlaßt dagegen sein Ansteigen. Je nachdem die

eine oder die andere Wirkung überwiegt, ist der Effekt auf die Brechung verschieden. Bei Steinsalz, Sylvin und Flußspat ist die kubische Ausdehnung sehr beträchtlich, die Absorption gering, beim Diamant der thermische Effekt unbedeutend. Optisch einachsige Körper verändern o und e ungleichmäßig; also verstärkt oder vermindert sich die Doppelbrechung; optisch zweiachsige lassen natürlich einen Wechsel von drei Hauptbrechungsexponenten für jede Farbe zu. Damit ist eine gelegentlich sehr drastische Wandlung in der Größe des Winkels der optischen Achsen gegeben. Ausgezeichnet kräftig und wunderschön in seiner Farbenpracht anzuschauen ist in der Hinsicht der Gips, dessen Schnitte gegen die 1. Mittellinie beim Erwärmen, wie F. E. Mitscherlich zuerst beobachtete, das Schauspiel des Zusammengehens der optischen Achsen bis zur Größe 0^0 (nacheinander für verschiedene Lichtsorten) und des Auseinanderwanderns in einer Ebene senkrecht zur vorigen zeigen. Die eine Achse bewegt sich dabei nach F. E. Neumann im ersten Stadium der Veränderung um die Hälfte schneller als die andere. Beim Rücklauf der Temperatur folgt auch die Optik. Entsprechend kann es bei anderen Stoffen zum Wechsel der Zirkularpolarisation, der Auslöschungsrichtungen und anderer optischer Verhältnisse kommen. Bei Metallen ist die Temperatur eigenartigerweise ohne Einfluß auf die Brechung.

Wärmeausbreitung in Kristallen.

Außerordentlich anschaulich sind Versuche H. de Senarmonts (1847), welche die Ausbreitung der Wärme in einem Kristall bezeugen: man überzieht eine Kristallplatte mit zarter Wachsschicht, setzt auf sie eine Wärme zuführende Nadel und beobachtet den Schmelzhof um die Ansatzstelle. Nach dem Abkühlen bleibt er sichtbar und zeigt in seiner Form die Wärmeausbreitung an. W. C. Röntgen (1874) hat vorgeschlagen, behauchte Flächen mit einer heißen Metallspitze zu berühren. Der Hauch verdunstet in einem der Schmelzfigur Senarmonts entsprechenden Areal, dessen Umrahmung durch Bestäubung der Platte mit Lycopodiumsamen festgehalten wird. Das Pulver haftet nur an den noch hauchhaltigen Stellen, so daß der Wärmeausbreitungshof ziemlich genau ausgemessen werden kann. Bei isometrischen Körpern bildet sich als Isotherme stets ein Kreis, bei wirtelig gebauten Kristallen ein solcher auf der Basis, im übrigen beobachtet man Ellipsen. Sie liegen entsprechend der Symmetrie, die der Kristallfläche in der in Rede stehenden Hinsicht eigen ist, und zwar sind die Sinnbilder, die ganz der Dilatationswirkung der Wärme entsprechen, Kugel, Rotationsellipsoid und dreiachsiges Ellipsoid, also zentrisch symmetrische Körper. Eine ganze Reihe von theoretischen Untersuchungen, so von J. M. C. Duhamel, G. G. Stokes, G. Lamé u. a., hat sich den Beobachtungen Senarmonts angeschlossen. Physikalische Lehrbücher geben davon nähere Kunde.

Schmelzbarkeit und Amorphosierungspunkt.

Unter dem Rüstzeug der Mineralogen älterer Generation befand sich als besonders wichtiges Instrument das „Lötrohr", mit dem außer chemischen Prüfungen insbesondere die Schmelzbarkeit von Mineralien untersucht wurde. F. v. Kobell stellte eine Skala: Antimonglanz, Natrolith, Almandin, Strahlstein, Adular, Bronzit, Quarz auf, deren Glieder als Vergleichskörper für sehr leichte

und immer schwierigere Schmelzfähigkeit dienen sollten. Natürlich handelt es sich dabei um rohe Werte. Bei genaueren Untersuchungen ist es von grundlegender Bedeutung sich zu vergegenwärtigen, daß der Akt des Schmelzens, also des Erweichens und Verflüssigens, zwar häufig an einen bestimmten Temperaturpunkt geknüpft ist, daß er aber vielfach ein Temperaturintervall, gelegentlich von Hunderten von Graden, einnimmt, ersteres zumeist bei reinen kristallisierten Stoffen, letzteres stets bei amorphen Körpern, bei mechanischen Gemischen verschiedenartiger Kristalle, auch bei den molekularen Mischungen sog. fester Lösungen. Daß einige chemisch reine kristalline Minerale, wie Quarz, Orthoklas, Spodumen, beim Erhitzen ganz langsam erweichen, ist bereits S. 544 hervorgehoben; zahlreiche Untersuchungen C. Doelters und seiner Schüler haben ergeben, daß diese Umstände allmählichen Schmelzens bei vielen Silikaten eine große Rolle spielen.

Ersichtlich darf also der Vorgang des Schmelzens nicht mit dem der Amorphosierung kristalliner Stoffe identifiziert werden; die Akte können zusammenfallen, tun es aber durchaus nicht immer. Diese Erkenntnis hat den nicht unbeträchtlichen Wirrwarr gelichtet, der bezüglich der Schmelzbarkeit von Kristallen und ihrer Bestimmung bestand. Dabei ist natürlich die Wertschätzung der Schmelzbarkeitsfeststellung als Anhalt für die Modifikationsänderung kristallin —> amorph gesunken; scharfe Punktwerte kann nur die Untersuchung der Amorphosierung geben. Das haben insbesondere A. L. Day und seine Mitarbeiter, auch K. Endell und R. Rieke in recht interessanten Darlegungen gezeigt. Zur Erkennung des Vorganges kristallin —> amorph bzw. seiner Umkehrung dient schicklich die Wärmetönung, welche die Amorphosierung bzw. das Kristallisieren begleitet. Sie drückt sich auf den Erhitzungs- oder Abkühlungskurven durch Knicke mehr oder minder deutlich aus. Zum näheren Studium sind auch die Diskontinuitäten in der Wandlung des spezifischen Gewichtes und der optischen Eigenschaften mit Erfolg verwertet worden.

Um einen Anhalt für die Lage der Amorphosierungspunkte bei Mineralien zu geben, seien einige Zahlen nach den Angaben des geophysischen Carnegieinstituts hier angeführt; Steinsalz 800°; Diopsid 1391°; Anorthit 1552°; Quarz 1601°; Kalkolivin 2130°.

Elektrische Eigenschaften von Kristallen.

Die magnetischen Eigenschaften können hier unter Hinweis auf Lehrbücher der Physik übergangen werden, von den elektrischen sei die so außerordentlich interessante und praktisch wichtige Erscheinung der Empfindlichkeit mancher Mineralien, wie Eisenkies, gegen elektrische Wellen erwähnt, insbesondere weil nach den Untersuchungen von Th. Liebisch im Zinnstein ein kristallines Material vorliegt, das in schönster Deutlichkeit die Abhängigkeit auch der in Rede stehenden rätselhaften Eigenschaft von der Richtung im Kristallgebäude zeigt. Die Pyramidenflächen des Zinnsteins sind vorzügliche Detektoren elektrischer Wellen, den Prismenflächen desselben Kristalls geht diese Eigenschaft so gut wie ganz ab.

Mineralien als Anzeiger elektrischer Wellen.

Pyroelektrizität.

Eine andere mineralogisch sehr bedeutsame und ungemein interessante, auch leicht demonstrierbare elektrische Eigenschaft, die sog. Pyroelektrizität,

sei hier gleichfalls kurz gewürdigt. Es handelt sich um das Auftreten positiver und negativer Elektrizität an der Oberfläche von Kristallen, die im Temperaturwechsel begriffen sind. Klassisch ist in der Hinsicht der trigonale, nach der Hauptachse hemimorphe Turmalin, der diese Gegensätze elektrischer Erregung an den Enden zeigt, wie schon Aepinus (1756) beobachtete. Der beim Erwärmen positive Pol heißt nach P. Rieß und G. Rose analog, der negative antilog. Beim Abkühlen dreht sich das Verhältnis um. Polarpyroelektrisch nach den drei Nebenachsen ist der Quarz, sehr schön zeigt durch die Verteilung von + und —-Elektrizität der Skolezit seine monoklin-hemiedrische Natur an.

In prächtiger Deutlichkeit traten solche Verhältnisse bei dem Versuch A. Kundts (1883) heraus: er benutzte einen Zerstäubungsapparat, durch dessen mit einem engmaschigen Sieb aus Baumwolle versehene Öffnung ein Gemisch von Schwefel und Mennige geblasen wurde. Die positiv elektrisch gewordene Mennige setzt sich auf die negativen, der Schwefel auf die positiven Kristallteile, so daß der Farbengegensatz von rot und gelb die Verteilung der Elektrizität aufs beste bekundet. Man stellt den Versuch beim Abkühlen des Kristalls an.

Durch Druck in Richtung einer polaren Symmetrieachse entwickelt man bei gewissen Kristallen „Piëzoelektrizität", und zwar wird der thermisch antiloge Pol positiv elektrisch.

V. Vergleich der gestaltlichen und physikalischen Symmetrie von Kristallen. Der Überblick über die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Kristalle zeigt, daß erstere die weitgehendste Gruppeneinteilung nach Symmetrieverhältnissen gestatten; sie stellen die Symmetriegesetze niederster Ordnung dar. Dabei ist es besonders wichtig, daß jede geometrische Symmetrie auch eine physikalische ist, nicht etwa umgekehrt. In gewissen Eigenschaften stimmen der gestaltliche und physikalische Symmetriegrad überein; so z. B. hinsichtlich der Spaltbarkeit, der Lage von Gleitungs- und Zwillingsgleitungsflächen, auch der Pyroelektrizität. Bei den homogenen Deformationen durch Erwärmen fällt schon das Moment des in den Gestalten sich oft dokumentierenden Gegensatzes von Richtung und Gegenrichtung fort, gleichwie bei der Fortpflanzung der Wärme und des Lichtes. Am anschaulichsten tritt die oft ganz außerordentlich viel höhere Symmetrie gegenüber der geometrischen Erscheinung bei den optischen Eigenschaften heraus; in der Hinsicht sei z. B. auf den Gegensatz etwa eines Flußspatwürfels mit seinen neun geometrischen Symmetrieebenen und dem optischen Symbol des Minerals, der unendlich vielmal symmetrischen Kugel, hingewiesen.

Chemische Kristallographie.

I. Verhältnis der Mineralogie zur Chemie. Der Ausspruch R. J. Haüys „que la chimie et la cristallographie, si longtemps isolées, ont contracté une liaison étroite, et se sont promis de ne plus se quitter" hat sich im Laufe der mehr als elf Jahrzehnte, die seitdem verflossen sind, glänzend bewahrheitet.

Die Chemie ist eine breite unentbehrliche Grundlage der mineralogischen Wissenschaft geworden. Das Nebeneinandervorkommen und das Vergehen der Kristalle kann nur unter chemischem Gesichtspunkte begriffen werden, und die Kenntnis der Wechselbeziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften kristalliner Materie ist immer mannigfaltiger und für die Auffassung des Wesens der Kristalle bedeutsamer geworden. Umgekehrt ist aber auch die Mineralogie mit ihren Erfahrungen an den anorganischen Stoffen, welche die Erde aufbauen, und die das Material für anorganisch-chemische Studien liefern, sowie durch ihre ausgezeichneten Untersuchungsverfahren ein Moment der Förderung für die Entwicklung der Chemie gewesen, und sie wird es noch weit mehr werden, je weiter sich mineralogische Kenntnisse und Methoden in den Kreisen der Chemiker ausbreiten. Daß in der Hinsicht noch manches zu wünschen übrig ist, läßt sich nicht verkennen. Chemische Laboratorien mit einem leidlichen kristallographischen Instrumentarium, zum mindesten mit Goniometer und einem modernen Ansprüchen genügenden Polarisationsmikroskop sind wohl immer noch nicht häufig. Der Verfasser hat dies zur Untersuchung von Kristallisationen unentbehrliche Rüstzeug mehr in den chemischen Arbeitsstätten der Technischen Hochschulen als in denen der Universitäten gefunden. Zumeist hält die Besorgnis Verluste an kostbarer Arbeitszeit zu erfahren, auch wohl eine Scheu vor den Schwierigkeiten kristallographischer Studien die Chemiker von der Anwendung des mineralogischen Handwerkszeuges ab. In Wirklichkeit können ihnen die eleganten, schnell auszuführenden kristallographischen Verfahren häufig eine wertvolle Hilfe sein und den Fortschritt chemischer Arbeiten begünstigen. Es ist ja gar nicht zu verkennen, daß Gestaltsverhältnisse und physikalische, insbesondere optische Eigenschaften vielfach mit gutem Erfolg zur Charakterisierung und Wiedererkennung der in chemischen Laboratorien dargestellten Substanzen verwertet werden können. Läßt sich doch durch solche Beobachtungen in Kürze geradezu eine Fülle von Merkmalen auf einen Stoff häufen, als da sind: die Art des Systems, der Kristallgestalt, der Brechung und etwaigen Doppelbrechung, Schiefe der Auslöschung, Lage der Ebene der optischen Achsen, ihrer Dispersion, ihres Charakters der Doppelbrechung, des Pleochroismus u. a. m. Insbesondere haben es die Umhüllungsapparate (S. 594) leicht gemacht, kennzeichnende kristallographische Verhältnisse zu verwerten, da sie die Mühe des Präparierens durch Schneiden oder Schleifen ersparen.

II. Mikrochemische Analyse. Die erste Frucht solcher Erkenntnis von der Ausnutzbarkeit kristallographischer Verhältnisse für chemische Studien ist die mikrochemische Analyse, die sowohl von Mineralogen, wie K. Haushofer, A. Streng, E. Bořicky, C. Klément und A. Renard, C. W. C. Fuchs, R. Brauns u. a., als auch von Chemikern wie H. Behrens gepflegt ist. Es handelt sich dabei um chemische Arbeiten im kleinsten Maßstabe, der aber durch mikroskopische Betrachtung multipliziert wird, und unter Anwendung der erwähnten kristallographischen Methoden. Die Ersparnis an gelegentlich wertvollem Material, an Zeit und Kosten liegt auf der Hand. Gelingt es doch

sogar an den zarten Häutchen der Gesteinsdünnschliffe sichere chemische Operationen auszuführen oder an so kleinen Proben, daß sie im üblichen Reagenzrohr als Stäubchen dem nur megaskopierenden Auge verschwinden würden. Die gewünschte chemische Umsetzung hat sich an solch kleinen Teilchen natürlich im Augenblick vollzogen, meist ohne an Schärfe zu verlieren. Vielfach genügt es sogar, nur die Oberfläche der Proben chemisch anzugreifen, so wenn der Nachweis von Kieselsäure oder des Chlorgehaltes in gewissen Silikaten geführt werden soll. Das Kieselschleimhäutchen, das man z. B. beim Ätzen von Nephelin mit Salzsäure erhält, läßt sich durch Fuchsinfärbung deutlich machen, das in winziger Menge in Lösung befindliche Chlor als Chlorsilber erkennen, Kohlensäureführung an mikroskopisch unter dem Einfluß von Salzsäure sich entwickelnden perlenden Bläschen, ein Chlorkaliumgehalt in gewissen natürlichen Salzen, wie Carnallit, an den Tausenden winziger Sylvinkriställchen, die von der Oberfläche des in Wasser sich zersetzenden Carnallitpröbchens herabrieseln.

Das Bestreben bei mikrochemischen Studien geht natürlich einmal darauf hinaus, Reaktionsprodukte zu erhalten, die möglichst scharf durch Form und Optik gekennzeichnet sind, und andererseits dahin, den nachzuweisenden Stoff in eine chemische Verbindung zu ketten, an der er selbst nur geringfügigen prozentischen Anteil hat. So weist man wohl Tonerde in Form von isometrisch gut kristallisierendem wenig löslichen Cäsiumalaun ($Cs_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$) nach; nach Behrens gelingt es auf die Weise in einem Tropfen von 1 mg noch 0,00035 mg Aluminium zu erkennen. Natrium kann man als Doppelsalz von Uranylnatriumacetat mit Uranylmagnesiumacetat ($NaC_2H_3O_2 . UO_2 . C_4H_6O_4 . MgC_4H_6O_4 . 2\,UO_2 . C_4H_6O_4 . 9\,H_2O$) feststellen, das nur 1,48% des nachzuweisenden Metalles enthält.

Erfahrung und Theorie.

III. Chemische Formeln. Daß an dieser Stelle auf die Operationen der üblichen quantitativ-chemischen Mineralanalyse nicht einzugehen ist, erscheint selbstverständlich. Wohl aber sei in Kürze die Frage nach der chemischen Formel berührt. Soweit sie die Erfahrung über die Zusammensetzung der mineralischen Stoffe in der nüchternen Art darstellt, wie z. B. die Natur des Anorthits durch $CaO . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$, ist sie ein treues Bild der qualitativen und quantitativen stofflichen Art der betreffenden Substanz. Die sog. Strukturformeln von Mineralien hingegen sind in sehr vielen Fällen nur Kartenhäuser und Phantasiegebilde. Das gilt vor allem bezüglich der mineralischen Silikate, denen zumeist die Fähigkeit der chemischen Substitution abgeht, die bei den Stoffen der organischen Chemie in wundervoller Art zu einem Einblick in das stereochemische Wesen der Substanzen geführt hat. Für gewöhnlich zerstört ein chemischer Eingriff die Minerale sofort von Grund aus; die Umsetzungsprodukte haben keine sicher erkennbaren Beziehungen mehr zum Ausgangsmaterial. Ebensowenig ist ein systematischer Aufbau möglich. Eine Ausnahme von diesem entmutigenden Verhältnisse bietet sich nach G. v. Tschermak bei den Silikaten dar, die bei niedriger Temperatur mit schwachen Säuren unter Hinterlassung von Kieselgel zersetzbar sind. Dahin rechnen Zeolithe, Olivin, Leuzit,

Nephelin u. a. Nach dem genannten Forscher erhält man Anzeichen für die Natur der Kieselsäureart, die den chemischen Bau des Minerals gewissermaßen als Kernsubstanz einst bestimmte, durch planmäßiges Wägen des Verlustes an Wasser, der sich beim Stehen des Kieselgels an der Luft einstellt und in einem Gewicht-Zeit-Diagramm aufgetragen werden kann. Die erzielte Kurve zeigt einen Knick. Das durch ihn gekennzeichnete Verhältnis von Kieseldioxyd zu Wasser soll der betreffenden Mineralsäure entsprechen. In der Tat passen bei Innehaltung der von Tschermak angegebenen Versuchsbedingungen die Zahlen oft genug auf einfache Kieselhydrate wie Ortho- und Metakieselsäure, so daß die Annahme berechtigt erscheint, hier liegen bedeutungsvolle Fingerzeige nach der einzuschlagenden Richtung vor. Einwürfe sind von J. H. van Bemmelen und von O. Mügge erhoben, insbesondere der, daß bei wenig veränderten Temperaturen die Kurvenknicke anders liegen als bei den Tschermakschen Experimenten; indes dürfte sich dieser Umstand wohl aus einer Zerstörung des Kieselhydrats in höherer Wärme erklären. Feststellung der Kieselsäureart durch chemischen Abbau.

Ermutigend zum Verharren und Weiterforschen in der angegebenen Richtung ist der Hinblick auf den im ersten Abschnitt dargelegten kristallographisch-chemischen Abbau, der ja zeigt, daß in der Tat gewisse Kerne von Mineralien aus dem Akt der chemischen Zerstörung unversehrt hervorgehen. Verharren also z. B. noch die SiO_2-Teile des einstigen komplexen zeolithischen oder biotitischen Punktsystems in ihrer Lage, so erscheint es wohl möglich, daß Wasser, welches an Stelle der früheren Basen in den regelmäßig lückigen Bau eingereiht ist, bei niederer Temperatur in molekularem Verhältnis zum Kieselreste steht, ob allerdings im nämlichen wie die ehemaligen Basen zur Säure, muß fraglich bleiben.

Im Hinblick auf solche Vorstellungen empfiehlt es sich vielleicht, den stereochemischen Hebel bei denjenigen Mineralien anzusetzen, welche, wie Zeolithe, Koenenit, Biotit, Chlorit, eines allmählichen Abbaues ohne Einsturz des Kristallgebäudes fähig sind. In der Tat haben entsprechende Untersuchungen bereits einige Anfänge strukturchemischer Kenntnis gezeitigt, so bei Zeolithen bezüglich der Rolle des Wassers. Das Verhältnis dieses Stoffes zum Silikat läßt sich als das einer kristallisierten kolloiden Lösung kennzeichnen. Ihr Wassergehalt ist jeweils das Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen Zeolith und dem ihn umgebenden Medium. Bereits 1887 wiesen P. Jannasch und F. Rinne das nach. Zeolithisches Wasser.

Recht beachtenswert ist dabei, daß bei einem darauf untersuchten Zeolith, dem Desmin, die Zustände der Wasserführung, welche sich in der fortlaufenden Entwässerungsreihe durch einfaches molekulares Verhältnis von Silikat zu Wasser auszeichnen, auch physikalisch singulär sind. Bei diesen Punkten fand Verfasser nämlich den sich entwässernden und optisch in außerordentlicher Wandlung begriffenen Desmin mit einem Achsenwinkel von 0^0 ausgestattet. Im übrigen ist es wahrscheinlich, daß ein solch eigenartiges Verhältnis fester Lösung, sei sie nun kolloidal nach Art der Adsorptionsverbindungen, wie sie wohl zwischen Wasser und Silikat in den Zeolithen vorliegt, oder molekular, auch bei anderen komplexen mineralischen Stoffen bestehen kann. Sonstige zeolithische Beimischungen.

Darauf deuten die Erfahrungen der Thermoanalyse hin, welche eine Mischfähigkeit mancher chemisch sich fernstehender Stoffe nachweisen. Es wird darüber weiter unten bei Gelegenheit der Übersicht über die Lehre vom Isomorphismus zu sprechen sein. Manche jetzt auf dem Mineralogen noch lastende Schwierigkeit bei der Aufstellung chemischer Formeln wird durch Verfolg dieses Gedankens vielleicht verschwinden; so erklärt sich nach W. M. Bradley und W. E. Ford der Umstand, daß im Nephelin ein wechselnder Überschuß von SiO_2 gefunden wird, durch die Annahme einer festen Lösung von SiO_2 in $NaAlSiO_4$; möglicherweise liegt Entsprechendes vor bezüglich des Tonerdegehalts bei Augit und Hornblende, der Eisenoxydführung des Zinnsteins und in anderen Fällen mehr. Ob bei solchen Stoffen ein kristallographisch-chemischer Abbau möglich ist und wie er sich gegebenenfalls vollzieht, ist noch zu untersuchen. Bei der Verwertung der Ergebnisse wird man gut tun, die Pfade zu gehen, die A. Werner gebahnt hat. „Immer überzeugender sprechen die Tatsachen der anorganischen Chemie dafür, daß unsere aus den Konstitutionsverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen entwickelten Valenzvorstellungen kein genügendes Bild vom Molekülbau der anorganischen Verbindungen abzuleiten gestatten. Das Erfordernis, die Valenzlehre zu erweitern, wird auch auf dem Gebiete der Mineralchemie dringend."

Dabei ist gar nicht von der Hand zu weisen, daß viele Mineralien, so besonders die der Eruptivgesteine in einem ganz anderen Temperaturbereich entstanden sind, als der ist, in dem sie sich nunmehr befinden. Beim bekannten Wechsel der Valenz mit der Temperatur erscheint es möglich, daß die chemische Struktur von hochtemperiert entstandenen Mineralien bei ihrer Bildung eine andere war als bei niederer. Auch der Druck kann in der Hinsicht eine Rolle spielen. Da man Grund hat, anzunehmen, daß die Möglichkeit der Bildung fester Lösung bei höheren Wärmegraden steigt, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß gelegentlich Stoffe, die fest gelöst waren, bei Erniedrigung der Temperatur in atomistische Verkettung mit ihren Gefährten gezogen wurden oder aber sich als besondere chemische Verbindungen ausschieden und nunmehr einschlußartig erscheinen.

Das erstere kann um so eher vorkommen, als bei niederen Temperaturen Nebenvalenzen eine erhöhte Bedeutung erhalten und Verbindungen höherer Ordnung im Sinne von J. Berzelius und A. Werner entstehen können, sei es durch Anlagerung oder Einlagerung. Solche Verkettungen hat man unter den Mineralien in den Hydraten und Kristallwasser haltenden Salzen, die ja oft weit über den Rahmen der Hauptvalenzen hinausgehen, ferner in den als Doppelsalz bezeichneten Stoffen. Es handelt sich dabei um die Verknüpfung von Molekülverbänden.

Kristallisation aus Lösungen und Schmelzflüssen. Allgemeine Grundsätze

IV. Die Bildung kristalliner Stoffe. In der Natur und im Laboratorium entstehen Kristalle durch Verfestigung von Flüssigkeiten, von Schmelzen und von Gasen, sowie durch Umstehen bereits festgewordener Stoffe.

Von vornherein ist dabei der Gedanke einer grundsätzlichen Verschiedenheit der Kristallisation aus Lösung und Schmelze, der die Mineralogen einst

in die feindlichen Lager der Neptunisten und Plutonisten teilte, abzuweisen. Eine Lösung wie das Meerwasser ist eine kalte Schmelze und ein Lavastrom eine heiße Lösung, ein in seinem Kristallwasser geschmolzenes Salz ein wasserdurchtränktes Magma, das durch Hinzufügen von weiterem Wasser in den verdünntesten Zustand einer Lösung gebracht werden kann. Neptunismus und Plutonismus sind miteinander versöhnt. Die Verschiedenheit der Temperatur bringt nur quantitative, nicht qualitative Unterschiede mit sich, wie insbesondere R. Bunsen (1861) in einem berühmt gewordenen Briefe an den Mineralogen A. Streng hervorhob. Außer diesem allgemeinen Moment verdient ein zweites betont zu werden, nämlich, daß in Lösungen (= Schmelzen) ein grundsätzlicher innerer Gegensatz zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht vorhanden ist. Die Stoffe halten sich gegenseitig in Lösung.

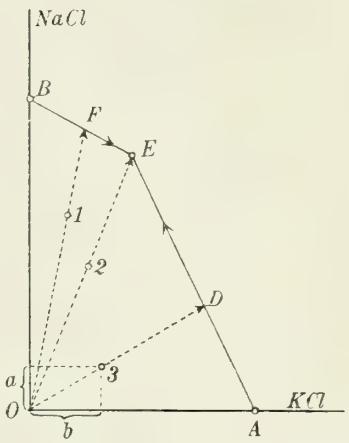


Fig. 41. Kristallisationsdiagramm von NaCl — KCl in wäßriger Lösung.

Erläuternde Diagramme. NaCl-KCl-Ausscheidung aus verdunstender wäßriger Lösung.

Unter diesen allgemeinen Gesichtspunkten stehend ist es gelungen eine große Fülle von Kristallisationserscheinungen zu begreifen; es seien folgende herausgehoben.

In Fig. 41 ist auf der Vertikalen die maximalmögliche Lösung von 111 Molekülen NaCl in 1000 Molekülen Wasser bei 25° durch Punkt B gekennzeichnet, auf der Horizontalen die von 88 KCl in 1000 H_2O durch A, während E mit den Koordinaten 89 NaCl und 39 KCl die Lösungsfähigkeit von 1000 H_2O hinsichtlich gleichzeitig vorhandenen Chlornatriums und Chlorkaliums vorstellt. Die ungesättigte Lösung 1 führt beim Verdunsten von Wasser zur Sättigungslinie BE für NaCl, eine durch 3 gekennzeichnete zu AE, der Sättigungsgrenze für KCl. Im ersten Falle wird also zunächst NaCl, im zweiten KCl ausgesondert; in beiden Fällen geht die Kristallisationsbahn auf E zu. So bedeutet FE fortgesetztes Ausscheiden von NaCl, DE ein solches von KCl. Beim Erreichen von E, dem gemeinsamen Sättigungspunkte, fallen beide Salze in konstantem Verhältnis zusammen aus; die Lösung trocknet unter Beibehaltung einer bestimmten Zusammensetzung ein. Eine Lauge 2 führt unmittelbar auf E.

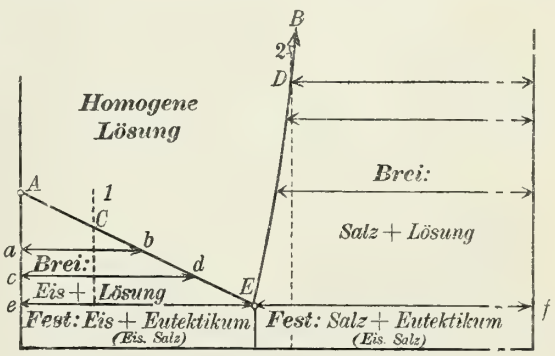


Fig. 42. Kristallisationsdiagramm von NaCl — H_2O.

Kristallisation von NaCl bzw. H_2O zufolge Temperaturerniedrigung.

War im obigen Beispiel Wasserverdunstung Anlaß zur Kristallisation, so ist es in anderen Fällen ein Nachlaß der Temperatur. Die Ähnlichkeit der Vorgänge tritt durch das Diagramm der Fig. 42, das sich auf eine Lösung von NaCl in Wasser bezieht, heraus. Es kommt durch Ausscheidung eines

Stoffes zur Bildung einer konstanten Lösung E, nach deren Erreichung die zwei Komponenten bei gleichbleibender Temperatur sich gleichzeitig und in stets demselben Verhältnis zueinander verfestigen. Auf der wagerechten Linie ist das Verhältnis von Salz zu Wasser vermerkt, ganz links 100% H_2O, ganz rechts 100% NaCl, die Mitte würde 50% H_2O : 50% NaCl bedeuten. Die Schmelzpunkte liegen auf den Vertikalen: in A (0°) für H_2O, in der Verlängerung von EB für NaCl. Zum eutektischen Punkte E senken sich zwei Linien herab, links die Sättigungsgrenze für H_2O, rechts die von NaCl. Die Erkaltung einer Lösung 1 deutet die punktierte Temperaturlinie an; sie trifft bei C die Grenze AE der Eisaussonderung; es fängt H_2O an zu kristallisieren. Das setzt sich fort beim weiteren Abfall des Wärmegrades. Bei der Temperatur a steht Eis mit einer Lösung b im Gleichgewicht, bei c mit einer Lösung d, bei e mit einer solchen E (76,5% H_2O, 23,5% NaCl). Andererseits führt eine Lösung 2 bei D zur Kochsalzkristallisation, bis schließlich ganz wie oben bei der Temperatur von f = e (— 22°) der flüssige Rest die Zusammensetzung E hat. Dann wird er bei fortgesetzter Wärmeentziehung unter Beibehaltung der Temperatur und Zusammensetzung von E durch stets gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz in konstantem Verhältnis starr.

Allgemeinere Fassung.

Nicht anders wird es bei vielen binären Schmelzen von Salzen und Metallen gefunden. Beim Abkühlen sondert sich der Überschuß über E aus, sei es (in Fig. 43) A oder B; ist die Zusammensetzung E der Lösung erreicht, so kristallisieren A und B in gleichmäßigem Gemisch untereinander aus. Nicht wesentlich

Fig. 43.

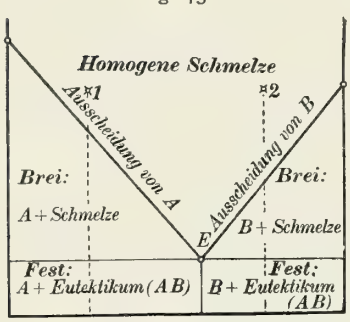


Fig. 44.

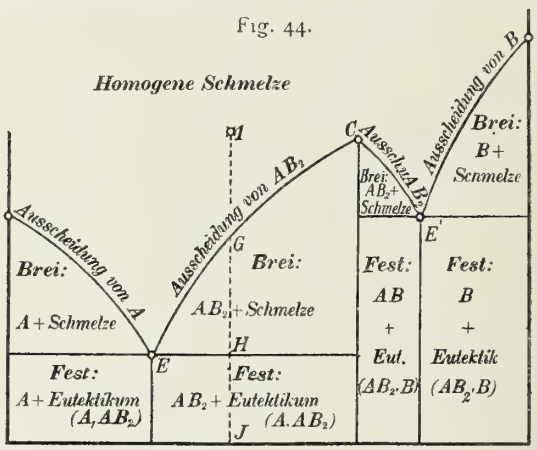


Fig. 43 und 44. Erstarrungsdiagramm von Schmelzen A—B.

verschieden liegen die Verhältnisse, wenn eine chemische Verbindung zwischen A und B möglich ist. In Fig. 44 kennzeichnet sie sich durch ein Maximum C der Grenzkurve zwischen Flüssigkeit und Brei. Zur Deutung des Diagramms betrachte man es als zusammengesetzt aus zweien, einem linken bis zur Vertikalen von C reichend und einem rechten sich anschließenden. Jedes für sich ist dem der Fig. 43 in den Grundzügen gleich.

Komplikationen.

Diese im allgemeinen Typus von H. W. Bakhuis Roozeboom aufgestellten Sinnbilder haben in ihrer prächtigen Klarheit immer mehr und mehr eine weite

Welt der Kristallisation erschlossen. Mit C. Doelter darf man allerdings nicht verkennen, daß gerade bei den mineralogisch und petrographisch vor allem in Betracht kommenden Silikaten mancherlei Nebenumstände verwischend und verschiebend in die Einfachheit der Schemata eingreifen, so das verschieden große Kristallisationsvermögen der Stoffe, ihre wechselnde Kristallisationsgeschwindigkeit, eine oft Platz greifende Unterkühlung, Dissoziation u. a. m. Von Bedeutung mag auch der Umstand sein, daß vielfach statt stabiler Kristallisationen sich metastabile vollziehen, analog z. B. der von A. Smits untersuchten Verfestigung des Systems $H_2O - C_6H_5(OH)$. Das metastabile Diagramm läßt die Verbindung eines Phenolhydrats $(C_6H_5OH)_2H_2O$ vermissen, das bei stabilen Umständen zustande kommt. Schematisch zeigt Fig. 45 eine solche Unterschlagung der chemischen Verbindung C zwischen A und B.

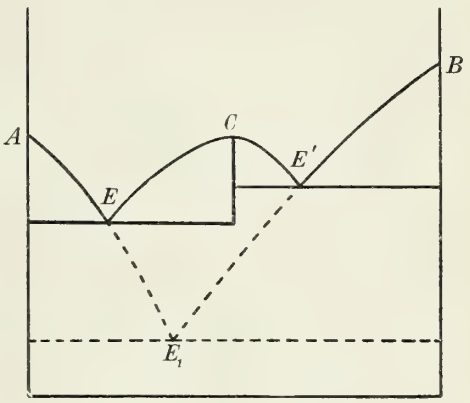


Fig. 45.
Erstarrungsdiagramm zur Erläuterung des Ausbleibens einer zwischen A und B möglichen chemischen Verbindung.

Trotz all solcher Variationsmöglichkeiten ist aber mit J. H. L. Vogt nicht aus dem Auge zu lassen, daß hier ein Weg vorliegt, der in das Reich der Kristallisationsgesetze natürlicher Schmelzflüsse führt, und die mit Aufwand großer Mittel und unter Beobachtung aller Fehlerquellen von A. L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, F. E. Wright u. a. ausgeführten Untersuchungen am Carnegie-Institut in Washington und manche andere vorbildliche Versuchsreihen, wie z. B. die von R. Nacken über die Bildung des Apatits, erwiesen unwiderleglich die Wahrheit dieser Auffassung.

Weitere Folgerungen.

Von wichtigen Gesetzmäßigkeiten der Kristallisation von Schmelzen ließen sich schon aus den angeführten Diagrammen einige ableiten, so der bereits von R. Bunsen betonte Umstand, daß die Reihenfolge der Ausscheidungen nicht etwa durch die Aufeinanderfolge ihrer Schmelzpunkte gegeben ist. Sehr wohl kann der Quarz trotz hoher Schmelztemperatur seiner Kieselsubstanz nach dem weit niedriger schmelzenden Orthoklas entstehen, wenn eben die Sättigung für ihn später erreicht wird, als für diesen. Die erste Ausscheidung wird normalerweise bestimmt durch die jeweils vorliegende chemische Zusammensetzung und wechselt daher mit ihr. Bei Schmelzflüssen, die einem Eutektikum zustreben (Fig. 43), gibt das Verhältnis der Mischungszusammensetzung zu der des eutektischen Punktes die Entscheidung über die Art des vor anderen Kristallisierenden. Zu den Seiten des Eutektikums kehrt sich die Tendenz der Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Schmelzflusse und damit das Recht der Erstkristallisation um. Schmelzen links von E in Fig. 43 scheiden zunächst A, solche rechts von E zunächst B aus. Die chemische Bahn der jeweiligen Schmelzreste geht im ersten Beispiel nach rechts, im zweiten nach

links, in jedem Falle fort vom darstellenden Punkte des sich absondernden Stoffes.

Liegt der eutektische Punkt sehr nahe an der Vertikalen des einen reinen Stoffes, wie der für das System Blei-Silber (Fig. 46) nahe an der Bleilinie, so kann es zu einer fast einheitlichen Ausscheidungsregel kommen. In dem ganzen Intervall von 100% Silber, 0% Blei bis 96% Blei, 4% Silber kommt es bei den erkaltenden Schmelzen zunächst zur Kristallisation von Silber; erst wenn ihr Bleigehalt 96% übersteigt, erscheint Blei als Erstling der Kristallisation. Es ist sehr wohl möglich, daß die H. Rosenbuschsche Regel der Erstarrung von natürlichen Schmelzflüssen, wonach die Folge von basischen zu immer SiO_2-reicheren Mineralien bis schließlich zum Quarz charakteristisch ist, auf einem entsprechenden Umstande beruht.

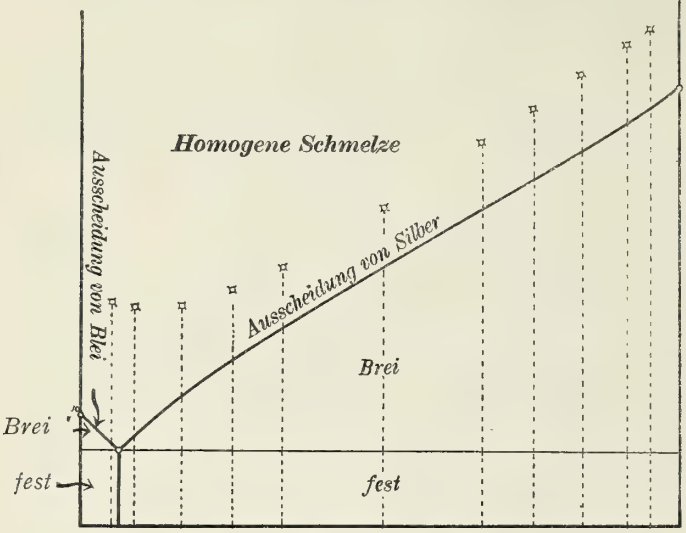


Fig. 46. Erstarrungsdiagramm von Pb — Ag-schmelzen.

Von petrographischer Wichtigkeit erscheint es übrigens in der Hinsicht, daß chemisch sich sehr nahestehende Schmelzen entgegengesetzte Kristallisationstendenzen haben können. So ist im Diagramm (Fig. 47) der Punkt C, der den Schmelzpunkt der chemischen Verbindung Cu_2Sb darstellt, wie eine Wasserscheide. Links von ihm geht die Bahn zum Punkte E, rechts nach E′. Eine Schmelze 1 bildet Einsprenglinge von Cu_2Sb und eine Grundmasse aus Cu_2Sb und Cu; bei der Legierung 2 kehren zwar die Einsprenglinge von Cu_2Sb wieder, sie liegen aber in einer Grundmasse von Cu_2Sb und Sb. Andererseits würden Schmelzen rechts und links von E bzw. E′ jeweils die Einsprenglinge wechseln lassen.

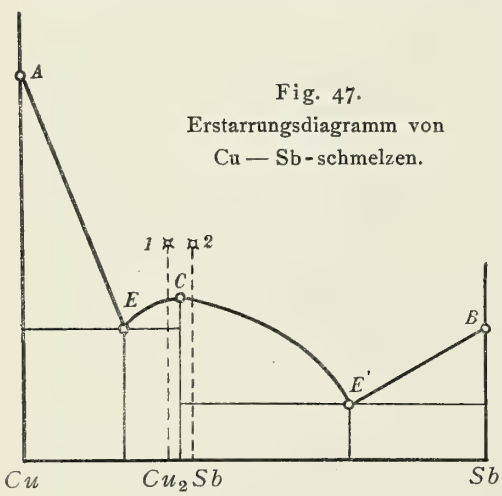


Fig. 47.
Erstarrungsdiagramm von
Cu — Sb-schmelzen.

Schließlich sei auf einen mineralogisch und petrographisch ungemein wichtigen Umstand der Kristallisation hingewiesen, der sich unmittelbar aus den angeführten Diagrammen ersehen ließ, daß nämlich die Aufteilung der Schmelzen bzw. Lösungen durch Erkaltung nicht bei einem für jede sich ausscheidende

Substanz bestimmten Temperaturpunkt erfolgt, daß vielmehr im allgemeinen die Kristallisation derselben Kristallart sich in einem Temperaturintervall vollzieht. Einen bestimmten Erstarrungspunkt haben die reinen Stoffe und die Eutektika. Sonst kann die Kristallisation eines Stoffes Hunderte von Temperaturgraden in Anspruch nehmen, wie das z. B. die Fig. 46 für silberreiche Schmelzen zeigt: im Falle der gestrichelten Linie ganz rechts beträgt das Kristallisationsintervall nicht weniger als 600°.

Besondere Schwierigkeiten der Erkenntnis vieler natürlicher Kristallisationen.

Lag so das Schema binärer Schmelzen nach Art der obigen so einfach wie möglich, so war nicht zu verkennen, daß in der Natur die Verhältnisse meist viel verwickelter sind. Die Komponentenzahl z. B. der Magmen von Eruptivgesteinen ist zumeist sehr groß, und damit ist die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen außerordentlich gestiegen. Immerhin lassen sich mit Roozeboom u. a. ternäre Systeme im allgemeinen noch in einfache Schemata bringen und manche vielgliedrigen durch die Gunst der Umstände im wesentlichen auf verhältnismäßig wenig komplizierte Diagramme zurückführen.

Es sei auf diese Umstände hier nicht im speziellen eingegangen, aber doch am Beispiel der Kristallisation des Meerwassers einmal dargelegt, wie Fälle, die durch reichliche Komponentenzahl verwickelt sind, sich vereinfachen lassen und ferner daß die Beispiele der Kristallisation von Lösungen wieder wichtige allgemeine Gesichtspunkte eröffnen, wie F. Rinne dartat, auch bezüglich der Verfestigung von Schmelzflüssen.

Kristallisation des Meerwassers.

Das im Meerwasser verkörperte, schon abgesehen von vielen Bestandteilen noch reichhaltige System H_2O, Cl, SO_4, K, Na, Mg, Ca ist von dem Altmeister der physikalischen Chemie, H. J. van't Hoff (1852—1911), in ein nicht einmal sehr verwickeltes Diagramm gebändigt, das in einer noch größeren Vereinfachung von E. Jänecke und H. E. Boeke ausgearbeitet ist. Der Kunstgriff besteht in der Reduktion der Stoffe auf drei; es sind K_2, Mg, SO_4. Er beruht auf der Überlegung, daß H_2O fortgelassen werden kann, da die Richtung der Kristallisationsbahn von seiner Menge unabhängig ist; sein Verdunsten ist nur der Anstoß zur Kristallisation. Natrium bleibt unbeachtet, da es mit Chlor im Meerwasser in so großer Menge vorhanden ist, daß NaCl zuerst und weiterhin ständig ausfällt. Chlor wird ausgelassen, da es sich um neutrale Salze handelt, bei denen eine gegebene Menge von K_2, Mg, SO_4 mit der von Cl in einfacher Beziehung steht. Schließlich kommt der Sache zugute, daß bei der Gegenwart von SO_4 die Ca-Salze als Sulfate vorhanden sind, die als schwer lösliche und daher nur in geringer Menge vorhandene Stoffe den Kristallisationsweg der übrigen kaum beeinflussen, vielmehr von ihnen beeinflußt werden. Man kann also Calcium fortlassen, um die Kristallisation seiner Salze in einem vom Diagramm der Stoffe K_2,Mg, SO_4 abhängigen Schema für sich darzustellen.

Die van't Hoffschen Untersuchungen ergaben, daß die Kristallisation des Meerwassers einem Endpunkt zustrebt, der sich durch die gleichzeitige Bildung von Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$), Carnallit ($MgCl_2 . KCl . 6 H_2O$) und Bischofit ($MgCl_2 . 6 H_2O$) kennzeichnet. Zuvor aber kommt es zur Bildung anderer Mineralien, die gewissermaßen Vorstufen der Endprodukte darstellen.

Ein in allgemeinster Hinsicht wichtiger Umstand ist es, daß ein ganz normales Voranschreiten der Kristallisation nicht nur ein Werden, sondern auch ein Vergehen von Kristallen bedeutet. Es erhellen sich dadurch die bei Eruptivgesteinen so häufigen Bildungen teilweiser Resorption früh ausgeschiedener Gemengteile. Solche Auflösungen sind eben vielfach nicht durch besondere Umstände wie Zuflüsse, Druckänderung, Steigerung der Temperatur veranlaßtes Abnormes oder Rückläufiges im Kristallisationszuge, vielmehr eine Erscheinung auf der im alten Sinne regelrecht voranschreitenden Bahn. Die Erstarrung einer komplexen Lösung oder Schmelze kann also ganz normalerweise, d. h. wenn sich Gleichgewichte zwischen den festen und den noch flüssigen Stoffen bilden, ein oft sehr mannigfaltiges Entstehen und Vergehen von Kristallarten vorstellen, bis schließlich eine bestimmte Paragenese gewissermaßen durch ein langes chemisches Verfahren herauspräpariert ist. In der natürlichen Praxis wird das Gleichgewicht oft nicht erreicht. Vielfach sind in Lösungen die ausgeschiedenen Kristalle der Schwere folgend abgesunken, von anderen überkrustet und so der Einwirkung des Flüssigkeitsrestes entzogen. Bei Schmelzflüssen hinderte oft die große Zähigkeit oder ein allzu schnelles Erkalten eine vollständige Umsetzung.

Resorptionen als Normalerscheinungen.

Von anderen wichtigen Kristallisationsumständen, die sich aus dem van't Hoffschen Diagramm mit Leichtigkeit herauslesen ließen, gültig sowohl für Lösungen als auch für Schmelzflüsse, sei der Anteil der Stoffe an der Kristallisationsbahn erwähnt. Von den Meeressalzen hat immerfort an ihr teil das Steinsalz, es ist ständiger Begleiter der übrigen, andere Salze erscheinen auf Teilstrecken, so der Kainit; sie tauchen plötzlich auf und verschwinden ebenso; wieder andere haben rekurrierende Bildungszeiten.

Anteil der Stoffe an der Kristallisationsbahn.

So war denn durch solche Kristallisationsschemata ein Schlüssel gegeben für die Verhältnisse der Paragenese, d. h. des Zusammenvorkommens der Mineralien. In der Hinsicht wirkt nun aber noch ein Faktor kräftigst mit, das ist die Temperatur. Van't Hoff hat den großen Unterschied gezeigt, den das Kristallisationsschema der Meeressalze für 25° gegenüber dem von 83° aufweist. Beim Übergang von einem zum andern verschwinden gewisse Salze, andere tauchen auf, und auch die Paragenesen werden andere. So wurde erwiesen, daß gewisse Mineralien, oder auch bestimmte Mineralkombinationen förmliche geologische Thermometer sind für die Wärmegrade bei ihrer Bildungszeit. Die Salze Vanthoffit und Langbeinit z. B. verlangen eine Mindesttemperatur in der sie ausscheidenden Lösung von 46° bzw. 37°, die oft gefundene Paragenese von Kieserit und Sylvin eine solche von 72°. Ähnlich hat man am Quarz ein Zeichen für den Wärmegrad bei seiner Bildung. Der holoedrisch ausschauende β-Quarz z. B. der Quarzporphyre ist über 575°, der rhomboedrisch entwickelte α-Quarz, etwa der Bergkristall in den Klüften alpiner Granite, unter dieser Temperatur entstanden.

Einfluß der Temperatur.

Ein für die Kristallisation von Schmelzen also für die Deutung der Eruptivminerale hochbedeutsames Schema ist auch das in Fig. 48 gezeichnete Diagramm mit „verdecktem Maximum". In ihm ist gekennzeichnet, daß der

Nicht realisierbare Schmelzpunkte.

Schmelzpunkt einer Verbindung AB_2 nicht realisierbar ist; sie zersetzt sich vorher, mithin kann AB_2 sich nicht aus der Schmelze der Zusammensetzung AB_2 aussondern. Beim Erstarren (Absinken des darstellenden Punktes 1 auf der Vertikalen) entsteht bei H zunächst B; erst bei der Temperatur von D wird AB_2 existenzfähig, das sich dann aus B und der Restschmelze bildet. Oft genug werden Teilchen von B erhalten bleiben. Und so erkennt man einmal auch hier, daß nur bei vollem Ausreifen der Kristallisation normale Zustände zuwege kommen, und anderseits den Grund, weshalb das Umschmelzen mancher Stoffe nicht wieder zum Ausgangsmaterial, sondern zu Spaltungsmineralien führt. Chemisch identische Schmelzflüsse können sich je nach den Umständen der Erstarrung mineralisch verschieden differenzieren.

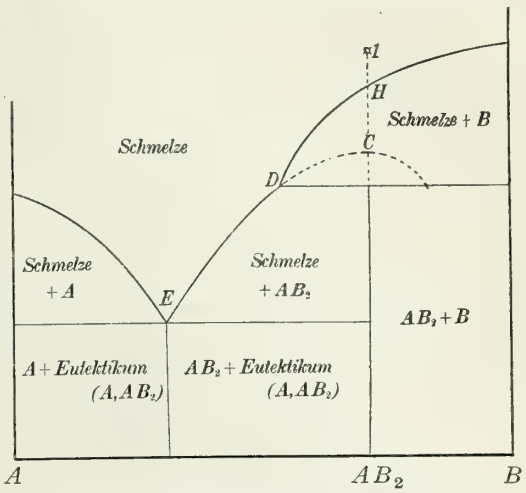


Fig. 48. Kristallisationsdiagramm mit verdecktem Maximum.

Spaltungsmineralien.

Schließlich sei noch ein Vorurteil zerstört, das bei manchen Mineralogen hinsichtlich des Einflusses von „Wasser und anderen Gasen“ im Schmelzfluß wurzelt. Schon das Beispiel der H_2O-NaCl-Lösung zeigt, daß Wasser durchaus denselben Gesetzen der Kristallisation bei Temperaturerniedrigung folgt, denen die mit ihm zur Lösung oder Schmelze vereinigten Stoffe gehorchen. Man kann es am ehesten mit dem Quecksilber unter den metallischen Schmelzen vergleichen. Eine quecksilberdurchtränkte Legierung ist aber nichts Abnormes, ebensowenig ein wasserdurchtränktes Magma. In ihm ist ja das Wasser eine feurig flüssige Komponente ganz wie die übrigen mit ihm zur Schmelze verbundenen Stoffe.

„Gase“ in Schmelzflüssen.

Statt zu entweichen, kann sich auch wohl das Wasser in dem mehr und mehr abkühlenden Schmelzrest von Tiefenerstarrungen anreichern, so daß schließlich eine heiße wäßrige Lösung als Mutterlauge übrig ist, die zu „hydrothermalen“ Mineralien sich mehr und mehr verfestigt und schließlich als juveniles, noch nicht im bekannten Kreislauf gewesenes Wasser seine Wanderung in der Erdkruste antritt. Manche Mineralogen sind der Meinung, daß gewisse Pegmatit genannte Gesteine, die sich durch Gemengteile großen Kornes und oft durch eine Fülle besonderer und schön kristallisierter Mineralien, wie Flußspat, Topas, Turmalin usw., auszeichnen, der geschilderten Entstehung sind. Theoretische Erwägungen physikalisch-chemischer Art über diese ungemein wichtigen aber äußerst schwierig zu behandelnden Verhältnisse verdankt man insbesondere P. Niggli und A. Smits.

Übersicht der natürlichen Kristallisationen aus Lösung und Schmelzfluß.

Der Überblick der Mineralbildung in der Natur aus Lösungen und Schmelzen läßt erkennen, daß hier eine große Mannigfaltigkeit von physikalisch-chemischen Regeln verkörpert ist. Dazu kommt noch, daß der Anstoß zur

Kristallisation in der Natur ein sehr verschiedenartiger Umstand ist, sei es, daß man es mit einem Verdunsten des Lösungsmittels zu tun hat, wie bei der Bildung der Salzlager, oder mit einem Absinken der Temperatur, wie bei den Eruptivgesteinen; andernfalls ist es die Änderung des Druckes, so bei aufsteigenden Quellen, oder die Mischung einer Lösung mit Zuflüssen, die Kristallisationen verursacht. In zahllosen Fällen liegt Verfestigung durch die Tätigkeit der Organismen vor, die es verstehen, die geringen Mengen von Carbonaten, auch von Kieselhydrat, aus Lösungen herauszunehmen und ihre Hartteile daraus zu bauen. In der Hinsicht möge nur erinnert werden an die Bildung von festem Calciumkarbonat als Kalkspat oder Aragonit durch Foraminiferen, Serpeln, Korallen, Crinoiden, Muscheln, Algen, von Kieselhydrat als Opal durch Radiolarien und Diatomeen.

Kristallisationen aus Gasen.

Mineralbildungen aus dem Gaszustand der Materie schließen sich unmittelbar an die Erstarrungsvorgänge von Magmen an. Nicht nur kann aus den Schmelzflüssen Wasserdampf entweichen, sondern auch mancher andere Stoff entschlüpft ihnen, so Kohlendioxyd, Chlor, Natrium, Kalium, Eisen, Mangan, gleichwie bei künstlichen hochtemperierten Schmelzen der Hüttenbetriebe. Solche gasig ausgestoßenen Stoffe vermögen sich miteinander umzusetzen und beim Abkühlen „sublimierte" Mineralien zu bilden, etwa Kochsalz (NaCl), Salmiak (NH_4Cl), Zinnstein (SnO_2, nach der Gleichung $SnFl_4 + 2\,H_2O = SnO_2 + 4\,HFl$), Eisenglanz ($Fe_2O_3$), auch Silikate wie Topas, Fayalit u. a. „pneumatolytische" Mineralien mehr.

Kristallisationen in festen Stoffen.

Eine Kristallisation bereits fester Stoffe durch Umstehen ist jedem Chemiker bekannt. Gläser können entglasen, amorphe Niederschläge kristallin werden, abgeschreckter Martensit (Eisen mit gelöstem Eisenkarbid) differenziert sich beim Erwärmen (Anlassen) in Ferrit (Fe) und Cementit (Fe_3C); Meteoreisen hat sich im festen Zustande aus einer gleichmäßigen Eisennickellegierung in ein Gemenge von Kamazit (nickelarmem Eisen) und Taenit (nickelreichem Eisen) verwandelt. Ein Umstehen ist auch der Übergang einer Modifikation eines Stoffes in eine andere, etwa die Wandlung des bei hoher Temperatur stabilen β-Quarzes in α-Quarz, wenn der Wärmegrad z. B. beim Erkalten eines Porphyrschmelzflusses mit ausgeschiedenen Quarzeinsprenglingen unter 575° fällt. Von hohem Interesse ist in der Hinsicht die Entstehung von Kriställchen in fester kristalliner Materie durch Ausscheidung einer vorher gleichmäßig verteilten Substanz in besonderen Kristallisationszentren. So wird man mit A. Johnsen das Vorkommen orientierter Hämatitblättchen im Oligoklas von Tvedestrand oder im roten Carnallit auffassen können. Trotz festen Zustandes des Hauptstoffes haben sich in ihm zahlreiche wohlgebildete Eisenglanzkristalle entwickelt, eine im Grunde sehr seltsame Erscheinung. Ähnliches kann man sich, beiläufig gesagt, nach H. Schreiber am Syngenit vorführen, der beim Erhitzen explosionsartig in zweierlei feste, z. T. mit schönen Flächen umgebene mikroskopische Kristallarten zerfällt.

Mit der Darlegung der allgemeinen Verhältnisse auf dem weiten Forschungsgebiete der Entstehung kristalliner Stoffe muß es hier sein Bewenden haben,

so verlockend es auch erscheinen mag, den Spuren großer Experimentatoren noch weiter zu folgen, die sich der Kristall- und insbesondere der Mineralsynthese gewidmet haben. Eine Pflicht der Dankbarkeit ist es aber, die Namen einiger Führer auf diesem Felde der mineralogischen Wissenschaft herauszuheben. Und so sei denn außer dem Hinweis auf die bereits oben genannten Forscher noch erinnert an die schönen Erfolge von Wöhler, Senarmont, v. Schulten, Maçé, Debray, Bruhns, Vater, die in mannigfachster Art Kristallisationen aus Lösungen erzielten, an die klassischen Schmelzversuche von Fouqué und Michel Lévy, denen die Darstellung vieler Minerale der Eruptivgesteine gelang, an Bourgeois, Hautefeuille, Ebelmen, Moissan, an die Sublimationskristallisationen von Ste. Claire-Deville, Durocher, Daubrée, Meunier, Frémy, Verneuil. Die Zahl der Forscher und ihrer glänzenden Ergebnisse ist zu groß, um hier auch nur im Überblick gebührend gewürdigt zu werden. Eins tritt aus der großen Fülle von Namen aber bereits heraus, daß es insbesondere Frankreich gewesen ist, in dessen Laboratorien zahlreiche und bedeutsame Erfolge auf dem Gebiete der Mineralsynthese erzielt sind.

Allgemeine Ursache der Umwandlungen.

V. Metamorphosen im Mineralreich. — Verwitterung, Kontaktwandlung und Regionalumänderung. Der Kristallisationsakt ist im allgemeinen als Dokument eines Gleichgewichtes aufzufassen. Ein aus erkaltender andesitischer Schmelze sich bildender Hornblendekristall z. B. ist mit den äußeren Umständen in Harmonie, sonst würde er eben nicht entstehen. Schon im Laufe der fortschreitenden Verfestigung des Magmas aber kann er unbeständig werden und der Zerstörung anheimfallen, wie es Reaktionsränder und in den Kristall sich erstreckende Lösungsbuchten zeigen. Noch mehr weichen die äußeren Verhältnisse von den Entstehungsumständen ab, wenn das bei hoher Temperatur gebildete Gestein den Verwitterungsagentien der Erdoberfläche, dem Wasser, der Kohlensäure, dem Sauerstoff, bei niederen Wärmegraden ausgesetzt wird. Es bilden sich neue Gleichgewichte heraus, die Hornblende wandelt sich zu Chlorit und in Lösung gehende Stoffe um, weiter wohl zu Brauneisenerz, Quarz u. a. m. Entsprechend regt es sich in Tausenden von anderen Fällen, die Beispiele sind für die Entstehung neuer Formen der anorganischen Materie zufolge der Änderung äußerer Umstände.

Pseudomorphosen.

Besonders lehrhafte Belege sind in der Hinsicht die Pseudomorphosen, die von R. Blum eine vortreffliche monographische Bearbeitung erfahren haben. Bei ihnen ist die Kristallgestalt des ursprünglich vorliegenden Materials erhalten geblieben, der chemische Inhalt aber ein anderer geworden. Als ein berühmtes Beispiel sei erwähnt die Pseudomorphose von Speckstein nach Quarz. Die Form des Ausgangsmaterials ist noch gut zu erkennen, sein Kristallgebäude besteht aber nicht mehr aus Kieseldioxyd, sondern aus Magnesiumhydrosilikat.

Den sog. Paramorphosen liegt ein Umstehen unter Erhaltung der chemischen Zusammensetzung zugrunde. Es kommt das beim Calciumkarbonat vor, wenn dessen ursprüngliche Aragonitnatur sich zu Kalkspat verwandelt.

Verwitterung. Von chemischen Änderungen durch Verwitterung seien folgende als die wichtigsten, weil verbreitetsten genannt. Es rechnen dahin Vorgänge, die eine Versteinung des Wassers bedeuten, so die Gipsbildung aus Anhydrit ($CaSO_4 \rightarrow CaSO_4 . 2\,H_2O$), die Limonitisierung der Eisenerze ($Fe_2O_3 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 . 3\,H_2O$). Ganz außerordentlich bedeutsam hinsichtlich Materialbewältigung ist die natürliche Aufschließung der Silikate, die man früher allgemein gewissermaßen als einen Kampf der Kohlensäure gegen die Kieselsäure auffaßte, der zugunsten ersterer sich entwickelte, den sich aber manche Forscher jetzt mehr als eine Hydrolisierung vorstellen, deren Fortgang durch die Bildung löslicher Karbonate beschleunigt wird. In erster Linie steht in der Hinsicht die Kaolinisierung, die insbesondere die Feldspate (z. B. $K_2O . Al_2O_3 . 6\,SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 . 2\,SiO_2 . 2\,H_2O$) erfaßt, und bei der, wie auch bei anderen Verwitterungsvorgängen sich oft kolloidaler Ton bildet. Verwandt erscheint die Entstehung von noch Alkali haltendem Muscoviten, energischer noch als diese Umwandlung ist die in den Tropen häufige Lateritisierung, deren Endziel, wie M. Bauer nachwies, durch Eisenhydroxyd oft kräftig gefärbtes Tonerdehydrat ist. Die dunklen Glimmer werden enteisent, sie hellen auf, verlieren Alkali, Magnesium, Tonerde und sind gewissermaßen auf dem Wege zur Bildung von Kieselhydrat, ein verbreiteter Vorgang, der als Baueritisierung bekannt ist. Andererseits entsteht aus den dunklen Glimmermineralien, gleichwie aus Augit und Hornblende Chlorit, Serpentin, auch Talk. Dieser Wechsel in der Natur des Verwitterungserzeugnisses, wie sie ersichtlich beim selben Mineral erscheinen, hängt wohl von der chemischen Art der Lösungen ab, die es auslaugen. Wären sie z. B. an Magnesium gesättigt, so erscheint keine Möglichkeit, diesen Stoff aus dem verwitternden Mineral auszuziehen, während Alkali und Eisen ihm verloren gehen. Die Verwitterung würde zur Bildung von Magnesiumhydrosilikat (Talk) führen; zur Kaolinisierung andererseits, wenn von den Basen lediglich Aluminium am Austritt verhindert würde, und ähnlich in anderen Fällen. Von besonderer Bedeutung ist die Serpentinisierung des Olivins ($2\,MgO . SiO_2 \longrightarrow 3\,MgO . 2\,SiO_2 . 2\,H_2O$), wobei auch das in ihm enthaltene Eisensilikat entsprechend dem des Magnesiums sich umsetzt oder auch zur Entstehung kräftig färbenden Eisenoxyds und Eisenoxyduloxyds Veranlassung gibt. Fig. 49 gibt ein anschauliches und lehrhaftes Bild von den mikroskopischen Verhältnissen dieses Vorganges. Man erkennt wie er sich auf zahlreichen maschigen Wegen in das Silikat förmlich einfrißt.

Fig. 49.
Verwitterung von Olivin zu Serpentin.
Dünnschliff unter dem Mikroskop.

Die ersichtlich recht mannigfaltige Art der Verwitterungserscheinungen wird noch bunter durch Neubildungen aus den Lösungen, in die ein Teil der sich

wandelnden Substanz hineingeht. Beim Kaolinisieren wird ein Teil der Feldspatkieselsäure in Lösung zur Verfügung gestellt, beim Serpentinisieren Magnesia. So gesellt sich denn zum Serpentin der Magnesit ($MgCO_3$); andernorts setzt sich Kieselsäure als Quarz (SiO_2) oder Opal (SiO_2, H_2O) ab, und auf Spalten in Blasenräumen und in sonstigen Hohlräumen von Gesteinen entstehen Karbonate insbesondere von Calcium. Überraschend ist die Mannigfaltigkeit der Verwitterungserscheinungen am Ausgehenden von Erzlagern, im „eisernen Hut", wo vor allem der Eisengehalt sich durch braungelben Limonit anzeigt, oder z. B. Malachit den Kupfergehalt der in der Tiefe ruhenden natürlichen Schatzkammer verrät. In ähnlicher Art deuten sich zahlreiche Wandlungen von Salzlagern durch den „Salzhut" an, der vor allem auf steil stehenden Lagerstätten wie eine prächtige, bunte Kappe mit hellem Kainit, blauem Steinsalz, milchigem Sylvin und anderen posthumen Mineralien sitzt.

Hier ist nun auch der Platz zu betonen, daß den erdoberflächlichen Vorgängen der Verwitterung entsprechende Wandlungen in etwas größerer Erdtiefe unter dem Einfluß von Thermen sich abspielen und daß sie sich dort unter dem kräftigen Ansporn, den chemische Umsetzungen durch Erhöhung der Temperatur erfahren, schneller vollziehen als in der kühleren äußersten Zone der Erdkruste bzw. an ihrer Oberfläche. Die Meinung aber, daß Kaolinisierung, Chloritisierung, Serpentinisierung stets Anzeichen solcher Tiefenveränderung seien, ist sicher verfehlt. Durch eingehende Studien von C. Gagel, H. Stremme u. a. ist z. B. erwiesen, daß Kaolinisierung auch durch kalte Säuerlinge erfolgt, und sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung vieler Kaolinlager durch von oben aus Braunkohlenlagern einsickernde Wasser sich vollzog.

Sphären der Umwandlung.

Ist also die Möglichkeit für die nämlichen chemischen Umwandlungen auf der Oberfläche wie in der Haut der Erde vorhanden, so ist allerdings dabei insofern ein Unterschied, als die physikalische Art des Produktes wechselt. Die Zone der Verwitterung, die oberste Schale mit ihren erdigen, zarten Stoffen steht im Gegensatz zu den Tiefenwandlungen mit ihren deutlichen, ja oft genug großkristallinen Bildungen.

Gelbildung.

Die Grenzzone zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre ist wesentlich die Sphäre der Bildung kolloidaler Stoffe, der Gele. Sie haben nach J. F. A. Breithaupt (1791—1873) erst spät wieder gebührende Aufmerksamkeit gefunden, als H. Stremme und F. Cornu ihre Bedeutung für die oberflächliche Zone der Erde heraushoben. Man findet Gele in der Gruppe der silikatischen Neubildungen, vor allem als Ton, ferner in den Oxydationszonen der Erzlagerstätten, wo insbesondere Eisenhydroxydgel (Stilpnosiderit) eine große Rolle spielt, im Aluminiumhydroxyd des Bauxits, in den Kieselhydratabsätzen der Thermen, auch bei Phosphaten, Arsenaten, Sulfiden. Natürlich kann man ihnen keine bestimmte chemische Formel zuerkennen; sie ist für die kristallinen Stoffe gültig, die jeweils zu dem Gel gehören, wie Kaolinit zu Ton, brauner Glaskopf zum Stilpnosiderit, Quarz zum Opal. Durch „Umstehen" kann aus dem Kolloiden das Kristalline sich entwickeln, was B. Doss z. B. für die Eisenkieslager bewies.

Kontaktmetamorphose. In eigenartige Verhältnisse muß sich unsere Vorstellung versenken bei der Betrachtung der Wandlung von Mineralien durch Kontaktmetamorphose. Es handelt sich dabei um Änderungen, die sich in der Nähe von natürlichen feurigen Schmelzflüssen abspielten, seien letztere nun, wie in den alten archäischen Zeiten der Erde, ein gleichmäßiger Magmenherd, oder, wie später, in gewaltigen Aufschmelzzonen empordringende Massen oder seien sie als verhältnismäßig kleine Eruptive zu denken, die in die äußere feste Hülle der Erde gepreßt wurden. So sind vielfach Granitmassen, wie der Brocken im Harz, Granitberge im Erzgebirge, in den Vogesen und sonst von gelegentlich mehrere Kilometer breiten „Kontakthöfen" umgeben. Die Stärke der Umwandlung des Nebengesteins klingt natürlich von der Granitgrenze aus gerechnet nach außen ab. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat man es in diesen metamorphosierten Zonen mit Umänderungen zu tun, deren Ursache erhöhte Temperatur sowie aus den Schmelzflüssen in das Nebengestein z. T. wohl im kritischen, also äußerst fluiden Zustande eindringende Lösungen bzw. Gase waren. Eine ihrer kräftigsten Wirkungen, die Umwandlung von kristallinen Schiefern zu Feldspataggregaten (Sanidiniten) u. a. hat R. Brauns als Pyrometamorphose gekennzeichnet. Anderenfalls kam es durch Thermometamorphose, wie F. Rinne und H. E. Boeke auf Grund experimenteller Nachahmung die einschlägigen Erscheinungen benannten, lediglich zu einem Umkristallisieren unter Vergröberung des Korns, also zu einer Sammelkristallisation. Dafür ist die Marmorisierung von dichten Kalksteinen das verbreitetste Beispiel. Vielfach sind durch Wechselwirkung der Gesteinsbestandteile unter sich und mit den zugeführten Stoffen neue Mineralien von oft großer Mannigfaltigkeit und Schönheit entstanden. In der Art zu erklären sind manche herrlichen Funde von Granat oder Vesuvian in Marmor, von Andalusit in Tonschiefern u. a. m. Brauneisenerz wandelt sich durch Kontaktmetamorphose in Magnetit um, bituminöse Substanz in Graphit. Auf Dampfentwicklungen der Schmelzflüsse und entsprechende Umsätze deuten hin die pneumatolytischen Bildungen von Flußspat, Zinnstein, Turmalin. Insbesondere waren die den Magmen entströmenden Agentien offenbar im Kalkstein wirksam, der als Calciumkarbonat zu vielerlei Reaktionen neigt, mehr als die silikatischen Mineralien. So mögen nach V. M. Goldschmidt Umsetzungen wie $2\,FeF_3 + 3\,CaCO_3 = Fe_2O_3 + 3\,CaF_2 + 3\,CO_2$ vor sich gegangen sein. Recht charakteristisch ist nach ihm bei der Wandlung von Kalkstein auch die Herausbildung der „Skarnmassen" mit ihrem Kalkeisengranat (Andradit) und Hedenbergit. Offenbar sind viele Erzlagerstätten an solche Umstände gebunden; die Eruptivgesteine sind Erzbringer; ihre Emanationen veranlaßten die Bildung von Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Gold- und Silbererzen, wie das ganz besonders deutlich im vulkanischen Andenzuge heraustritt.

Pyrometamorphose. Thermometamorphose.

Pneumatolytische Bildungen.

Schon diese Andeutungen der Erscheinungen, welche sich als Gefolge der Verfestigung natürlicher Schmelzflüsse abspielen, zeigen die große Mannigfaltigkeit der Bildungen an. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte erwecken sie das höchste Interesse; sind sie doch Zeugnisse, die allmählich überleiten

von den Erstarrungen der feurigen Magmen als einem Extrem, zum anderen Gegenstück, den wäßrigen Bildungen, in denen die Eruptionstätigkeit ausklingt und die sich z. B. dokumentieren durch die seltsamen Zeolithe in den Blasenräumen von Erstarrungsgesteinen und die Kieselsinterablagerungen vulkanischer Bezirke.

Mineralogische Phasenregel.

Einen erfolgreichen Versuch, die Erscheinungen der Kontaktmetamorphose unter den allgemeinen Gesichtspunkt, wie ihn die Gibbssche Phasenlehre vorstellt, zu bringen, hat V. M. Goldschmidt (1910) gemacht. Es stellt sich nach ihm heraus, daß man es mit Gleichgewichten zu tun hat, regiert von der „mineralogischen Phasenregel"; sie besagt, daß die maximale Anzahl der festen Mineralien, die gleichzeitig nebeneinander stabil vorkommen können, gleich der Anzahl der Komponenten ist, die in den Mineralien enthalten sind. So können z. B. höchstens je 5 Produkte stabil nebeneinander erscheinen, wenn man es mit den Komponenten CaO, MgO, Al_2O_3, K_2O und SiO_2 zu tun hat.

Regionalmetamorphose. Für noch gewaltiger an naturgeschichtlicher Bedeutung als die Erscheinungen der Kontaktumwandlung schätzt man heute die der Regionalmetamorphose. Nach der Meinung vieler Forscher fällt dies Thema zusammen mit dem Studium der Entstehung der in der steinernen Erdkruste so ungemein weit verbreiteten „kristallinen Schiefer", der Gneiße, Glimmerschiefer, Phyllite und ihrer mannigfachen Einlagerungen. Daß in ihnen zum großen Teil in der Erdtiefe umgewandelte Eruptivgesteine bzw. Sedimente vorliegen, ist nicht mehr zweifelhaft. Nach den Lehren der Regionalmetamorphose handelt es sich bei ihnen um die Wirkungen eines Tiefenlaboratoriums der Erde, in welches unter ganz anderen Verhältnissen, z. B. auf der Erdoberfläche gebildete Mineralaggregate durch Überlagerung gerieten. In 10000 m oder 20000 m Tiefe, also in Abständen von der Erdoberfläche, die geologisch gedacht gering sind, wird die Temperatur etwa 300 bzw. 600° betragen, ein Gesteinsdruck von rund 2700 bzw. 5400 kg/qcm herrschen und wird sich Wasser in überhitztem Zustande befinden. Es ist verständlich, daß unter solchen Umständen an den Mineralien namhafte Wandlungen sich vollziehen, seien es wiederum Erscheinungen des Umstehens von Kolloiden in kristalline Stoffe, Vorgänge der Sammelkristallisation oder der Bildung neuer kristalliner Mineralien.

Mangelnde Ausscheidungsfolge bei metamorphen Gesteinen.

Ein eigenartiges Charakteristikum vieler regionalmetamorpher Mineralverbände ist es, daß sich eine Reihenfolge der Bildungen, wie sie sich bei Eruptivgesteinen meist deutlichst heraushebt, nicht zeigt. Es ist das wohl die Folge davon, daß die Vergesellschaftung der Gemengteile kristalliner Schiefer der Ausdruck eines einzigen äußeren Umstandes ist, während bei den Eruptiven, die unter dem Einfluß sich fortgesetzt ändernder Temperatur erstarrten, viele nicht resorbierte Reste früherer Gleichgewichte erhalten blieben, insbesondere bei den sich verhältnismäßig schnell verfestigenden Oberflächenergüssen und Explosionserzeugnissen.

Nicht zu verkennen ist es, daß die Umstände der Regionalmetamorphose sich dem Endstadium der Schmelzflußerstarrung mit ihren hydrothermalen

Vergleich hydrothermaler Eruptive und metamorpher Gesteine.

Bildungen, z. B. von Pegmatit, nähern. So kann es zur Entstehung ähnlicher Stoffe kommen, wie sie in den Schlußbildungen der Erstarrungsgesteine vorliegen. Der Feldspat z. B., der unter den Bedingungen des Magmas in seinem normalen Existenzbereich war, der es aber nicht ist unter der Herrschaft des Wassers, der Kohlensäure, des Sauerstoffs bei niederer Temperatur und hier zerfällt, wird in den Gesteinen der Regionalmetamorphose regeneriert. In dieser Annäherung an die Verhältnisse der Magmen stehen sich Regionalmetamorphose und Kontaktwandlung nahe; als besonderer Umstand kommt aber bei ersterer, wie schon erwähnt, die Wirkung des Druckes hangender Gesteinsmassen hinzu.

Zwangskristallisation.

Da erscheint es verständlich, daß sich regionalmetamorph neu bildende lamellare oder stengelige Minerale dem von oben wirkenden Drucke anpassen, sich also horizontal gestreckt in Gleichgewichtsstellung ausbilden. Das besagt der von F. Rinne für solche Vorgänge vorgeschlagene Name der Zwangskristallisation.

Kristallisationsschieferung.

Andererseits ist von F. Becke, F. Berwerth und U. Grubenmann auf die Bedeutung des sog. Rieckeschen Prinzips für die Herausbildung der Schieferstruktur hingewiesen. Danach werden die mechanisch beanspruchten Stellen eines Kristalls löslicher als die nicht gespreßten oder gezerrten. Es wird also beim hangenden Druck ein in seiner Mutterlauge befindlicher Kristall oben und unten durch Auflösung sich verdünnen und seitlich wachsen, da die Lösung dort unter-, hier übersättigt wird. Die genannten Forscher haben diesem merkwürdigen, experimentell allerdings noch nicht bestätigten Vorgange den Namen Kristallisationsschieferung gegeben.

Volumgesetz.

Von großem Interesse war es, zu erkunden, ob, wie anzunehmen, der gewaltige Druck, den man bei der Entstehung der kristallinen Schiefer voraussetzt, sich zugunsten der Bildung besonders schwerer Mineralien geltend gemacht hat; in solchen ist ja viel Materie in kleinem Raum vereinigt und somit der Stoff dem äußeren Druck am besten angepaßt. In der Tat konnten R. Lepsius, F. Becke und A. Heim darauf verweisen, daß Umbildungen in kristallinen Schiefern im allgemeinen unter Volumverkleinerung verlaufen, daß also in ihnen Mineralien mit hohem Eigengewicht eine bevorzugte Rolle spielen. Es ist aber O. Mügge gewiß beizupflichten, wenn er volle Klarheit der Verhältnisse vermißt und bekundet, daß sich auch Ausnahmen von der Regel zeigen, so das häufige Vorkommen von Kalkspat (Marmor) mit $G = 2{,}7$ anstatt des von Aragonit ($G = 2{,}9$). Eine Erklärung für diese Abweichung ließe sich im Hinblick auf die erhöhte Temperatur bei der Metamorphose finden, die der Bildung von Kalkspat günstig ist.

Tiefenstufen der Regionalmetamorphosen.

Die Art der sich neu bildenden Mineralien wird von der Stärke der hier wesentlich in Betracht kommenden sich oft entgegenwirkenden Ursachen, der Höhe der Temperatur und des Druckes, abhängen, so daß gewisse Tiefenstufen sich herausheben werden. In der Tat hat F. Becke eine untere und obere Stufe der Regionalmetamorphose unterscheiden können. In der ersten ist die Bildung hydroxylreicher Mineralien ausgeschlossen, in der oberen tritt der Temperatureinfluß mehr zurück, und es konnten hier auch wasserhaltige Stoffe wie Chlorit entstehen. U. Grubenmann gliedert drei Stufen voneinander.

Dasselbe Gestein wird nach ihm, den wechselnden Bedingungen der Tiefenlage entsprechend, zu einem dreifach verschiedenen Erzeugnis werden je nach der Teufe, in der es seine Wandlung erfährt. Ein Diabas mag sich in den höheren Horizonten durch Chloritisierung des Augits und Epidotisierung seines Feldspats zu einem Epidotchloritschiefer verändern, in der mittleren Zone durch Umwandlung des Augits in Hornblende und teilweises Bestehenbleiben des Plagioklas zu einem Plagioklasamphibolit verwandeln, in der tieferen Region ist der Augit beständig, Granat bildet sich neu, so daß sich ein Eklogit entwickelt.

Metamorphose der Salzlager.

Anhangsweise sei noch einer Metamorphose gedacht, die zuerst der Verfasser erwog und die Svante Arrhenius bei den Kalisalzlagern Deutschlands voraussetzt. Auch diese, einst im Lichte der Dyassonne aus einem Salzsumpfe abgeschiedenen, oft wasserhaltigen Mineralien sind durch Überlagerung in tiefere also heißere Zonen der Erdkruste gerückt. Es ist daher nicht unmöglich, daß mancherlei chemische Änderungen nachträglich im Salzbestande vor sich gingen, daß gewisse Salze verschwanden und neue entstanden, insbesondere auch, daß die sedimentäre Lagenstruktur zufolge des wäßrigen Erweichens und des Zusammensackens der Massen sich verwischte.

Beziehungen zwischen dem chemischen und dem physikalischen sowie geometrischen Wesen der Kristalle.

Die Auffassung, jeder Stoff sei durch eine ihm zugehörige kristallographische Form gekennzeichnet, soweit nicht das isometrische System mit seiner Einheitlichkeit der Winkelverhältnisse in Betracht komme, ist mit R. J. Haüy zu Grabe getragen. Die großen Entdeckungen F. E. Mitscherlichs (1794—1863) lenkten die Ausblicke weit über diesen Vorstellungskreis hinaus. Und immer noch sind die von dem berühmten Forscher in den ersten Jahren seiner wissenschaftlichen Betätigung aufgestellten Thesen über Polymorphismus und Isomorphismus die Grundlagen von Erwägungen über die Verknüpfung der chemischen Verhältnisse mit den physikalischen und geometrischen Eigenschaften der kristallisierten Materie.

Aragonit und Kalkspat sowie andere Beispiele.

I. Polymorphismus. Die Lehre von der Polymorphie knüpft an die überraschende Erkenntnis M. H. Klaproths (1788) an, daß der orthotrimetrische Aragonit und der rhomboedrisch-hemiedrische Kalkspat derselben chemischen Art, nämlich Calciumkarbonat seien. Haüys Meinung darüber war: „Si c'était là le dernier mot de la chimie, il foudrait en conclure que la difference d'environ $11^1/_2{}^0$, qui existe entre les angles primitifs des deux substances, est un effet sans cause, ce que la saine raison désavoue". Er hoffte, daß doch noch chemische Verschiedenheiten der beiden Substanzen gefunden würden. In der Tat schien die Erklärung durch den Befund Stromeyers (1813), daß Aragonit auch Strontiumkarbonat enthalte, gegeben zu sein; das Strontiumsalz sollte eine so große Kristallisationskraft besitzen, daß es auch die mit ihm verbundenen großen

Mengen von Kalksalz in seine Form banne, ähnlich wie der sog. kristallisierte Sandstein von Fontainebleau in der Tat seine Gestalt von der verhältnismäßig geringen Menge Kalkspat hat, die eine Unzahl von Sandkörnchen umschließt. In Wirklichkeit handelt es sich aber beim Strontiumgehalt der Aragonite gar nicht um Wesentliches, sondern um Gelegentliches. Kalkspat und Aragonit sind trotz verschiedener Gestalt und verschiedenem physikalischen Wesen von gleicher allgemeiner chemischer Art. Und wie das Calciumkarbonat, so haben viele andere Stoffe die Eigenschaft des Dimorphismus. Sei an den Schwefel erinnert, dessen aus Lösung in Schwefelkohlenstoff erhaltene Kristalle orthotrimetrisch sind, während das Erstarrungsprodukt der Schmelze dem monoklinen System angehört, an den Kohlenstoff mit seinen Modifikationen als Graphit und Diamant, an das Eisenbisulfid, das in der Natur als Eisenkies und als Markasit vorkommt. Trimorph ist das Titandioxyd, es erscheint als Rutil, als Anatas und als Brookit, sogar hexamorph das Siliciumdioxyd (α-Quarz, β-Quarz, α-Tridymit und β-Tridymit, α-Cristobalit und β-Cristobalit), vom Schwefel schließlich kennt man jetzt fünf kristalline Modifikationen. Sei noch vermerkt, daß polymorphe Arten, sogar bis zu vier, auch bei den flüssigen Kristallen angetroffen wurden. Jeder von ihnen, wie allen polymorphen Sorten eines Stoffes, muß man eine besondere Kristallstruktur zuschreiben.

Vergleich der Modifikationen.

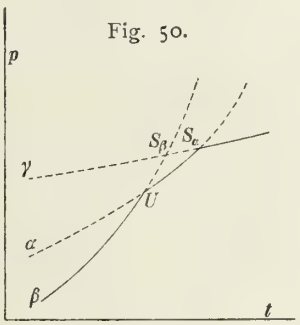
Natürlich interessierte es, die Eigenschaften solcher wechselnder Ausbildungen desselben Stoffes zu vergleichen. Da fiel dann gelegentlich wohl auf, daß bei der Verschiedenheit der Formen doch auch ein Anklang in geometrischer Hinsicht herrscht. Ist der Kalkspat hexagonal, so ist der Aragonit mit seinem Prismenwinkel von 116°12′ pseudohexagonal, und Drillinge des Minerals kommen Kalkspat sogar sehr nahe. α-Quarz und β-Quarz unterscheiden sich um nur ein paar Minuten in den Winkeln, beim Übergang des orthotrimetrischen verzwillingten β-Borazits in den isometrischen α-Borazit ist gar keine geometrische Änderung wahrzunehmen. In anderen Fällen des Polymorphismus aber ließ sich eine solche enge geometrische Beziehung nicht auffinden. Die Kristallstrukturen, deren geometrischer Ausdruck ja in den Winkelverhältnissen liegt, weichen ersichtlich dann stark voneinander ab.

Auch im übrigen Verhalten polymorpher Körper, sei es hinsichtlich der spezifischen Wärme der Modifikationen, ihrer Dichte, Optik oder sonstigen physikalischen Verhältnisse, ist es noch nicht gelungen, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden; immerhin sind viele interessante Einzelheiten bezüglich solcher Umstände bekannt geworden. Die Einleitung in die chemische Kristallographie von P. v. Groth (1904) gewährt in der Hinsicht einen sehr wertvollen Überblick.

Enantiotropie und Monotropie.

Eine Gruppierung der Verhältnisse versuchte O. Lehmann, dem eine Fülle von Erfahrungen auf diesem Gebiete zur Verfügung steht. Er teilte die polymorphen Körper in enantiotrope und monotrope, je nachdem die Umwandlung der einen in die andere Modifikation umkehrbar ist oder nicht. Beispiele sind einerseits Schwefel, Jodsilber, Borazit, Leuzit, andererseits Benzophenon. In der Tat ist aber ein solcher Unterschied nicht so wesentlich, wie es erscheinen

möchte, was schon O. Lehmann vermutete und W. Ostwald und K. Schaum näher kennzeichneten. Wird in Fig. 50 auf der Horizontalen die Temperatur t, auf der Vertikalen der Dampfdruck p aufgetragen, so mag αUS_α die Tensionskurve für die Modifikation α, βUS_β die für β und $\gamma S_\beta S_\alpha$ die der Schmelze desselben chemischen Stoffes darstellen. U ist der Umwandlungspunkt, S_α und S_β geben die Schmelzpunkte für α und β an. Stabil ist jeweils die Modifikation mit niedrigerem Dampfdruck, die mit höherer Tension stellt einen instabilen oder besser gesagt metastabilen Zustand dar. Und so ist bei Verhältnissen wie in Fig. 50 die umkehrbare Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$ gegeben, denn bei Temperaturen unter der von U ist β stabiler, α bei solchen über U. Die Linie der größeren Stabilität, welcher der Stoff bei Erhöhung seiner Temperatur folgt, ist mithin der gebrochene Kurvenzug βUS_α, beim Absinken des Wärmegrades ist es $S_\alpha U\beta$. Solche Enantiotropie kann sich natürlich aber nur dann verwirklichen, wenn S_α und S_β bei höheren Wärmegraden liegen als U. Sehr wohl mag unter Umständen aber der Temperaturpunkt von U jenseits der Kurve $\gamma S_\beta S_\alpha$ sich befinden (Fig. 51). Dann ist im ganzen Existenzbereich des festen Stoffes β die stabilere Modifikation; α kann in β verwandelt werden; der umgekehrte Vorgang ist nicht möglich, denn der Übergang von β in α wird durch vorzeitiges Schmelzen vereitelt. Wie wenig verschieden aber Enantiotropie und Monotropie im Grunde sind, zeigt die Überlegung, daß der Druck die Lage der in Rede stehenden Kurven beeinflußt. Ersichtlich würde ein Herunterdrücken der Kurve $\gamma S_\beta S_\alpha$ unter die Höhe von U einen enantiotropen Körper zu einem monotropen stempeln. Es sind also nur äußere Umstände, nicht Verschiedenheiten des inneren Wesens, die den Gegensatz der Umkehrbarkeit und des nur einseitigen Verlaufes der Modifikationsänderung mit sich bringen.



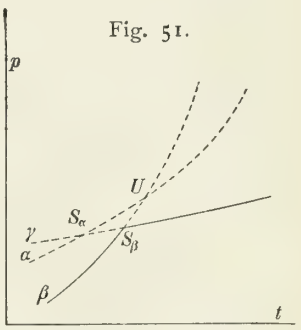


Fig. 50 und 51. Erläuterung der Verwandtschaft von Enantiotropie und Monotropie.

Chemische und physikalische Isomerie.

Für die allgemeine Auffassung all dieser merkwürdigen Verhältnisse des Kristallpolymorphismus war die Betonung noch eines anderen Gegensatzes, nämlich des zwischen chemischer und physikalischer Isomerie, von hoher Bedeutung. Besonders die Darlegungen von W. Ostwald und K. Schaum haben in der Hinsicht aufklärend gewirkt. Es handelt sich wesentlich um folgendes. Bezeichnet man mit J. Berzelius Stoffe beliebigen Aggregatzustandes, die gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften haben, als isomer, so ist im besonderen der Unterfall chemischer Isomerie durch die Verschiedenheit, der Fall physikalischer Isomerie hingegen durch Identität der chemischen Einzelmolekeln der betreffenden Körper gekennzeichnet. Chemische Isomerie ist nicht an einen besonderen Aggregatzustand gebunden, im allgemeinen tritt

vielmehr die Gegensätzlichkeit der Isomeren sowohl im festen als auch flüssigen und gasigen Zustande der Stoffe auf. Es wächst dann natürlich eine kristalline Modifikation einer isomeren Substanz im unterkühlten Schmelzfluß, bzw. in der übersättigten Lösung oder im unterkühlten Dampf der zweiten Modifikation nicht weiter, so wenig wie chemisch ganz und gar verschiedene Körper, etwa Schwefel und Kochsalz. Eine Ausnahme machen gewisse chemisch isomere Stoffe, die sich in Schmelzen, Lösungen und Dämpfen teilweise ineinander umwandeln, nämlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren bilden. Es ist das der Fall der sog. Tautomerie. Physikalisch isomere Stoffe liefern vollständig gleichartige Schmelzflüsse, Lösungen oder Dämpfe. Die Eigenschaft physikalischer Isomerie erlischt beim Übergang des kristallinen in den amorphen Zustand, sie ist an den Kristallcharakter gebunden. Daher kann jede Modifikation in der Lösung, der Schmelze oder dem Dampfe der anderen wachsen.

Tautomerie.

Man erkennt, daß physikalisch isomere Körper nur durch ihre Kristallstruktur unterschieden sind. Natürlich haben ihre Modifikationen verschiedene Stabilität, abgesehen vom Umwandlungspunkte, bei welchem sie gleichrechtlich nebeneinander bestehen. Der metastabilen Art wohnt das Bestreben inne, sich in die stabile zu verwandeln, wie man es an unterkühltem monoklinen Schwefel beobachten kann, der sich freiwillig in die stabile orthotrimetrische Form paramorphosiert. Allerdings vollziehen sich solche Vorgänge zuweilen außerordentlich langsam, selbst beim gegenseitigen Berühren der Arten. Ein hübsches Beispiel dafür ist nach K. Schaum Hexachlorketodihydrobenzol. Kühlt man ein Schmelzpräparat dieses Stoffes an einer Stelle sehr rasch, im übrigen langsam ab, so entsteht dort die stabile Form, in ihrer Umgebung hingegen die metastabile, die bei gewöhnlicher Temperatur neben der anderen bestehen bleibt.

Vielleicht Entsprechendes weist die Natur in Kalkspat und Aragonit auf. Beide sind Calciumkarbonat. Bei der Absonderung dieser Verbindung aus Lösungen ist vielfach Aragonit entstanden, der aber dann im langen Laufe geologischer Zeiten in Kalkspat umgestanden ist. In Schnelle läßt sich die Modifikationsänderung Aragonit —> Kalkspat bei etwa 425° vollziehen.

Natürlich ist in solchen Fällen der Indifferenz von Modifikationen der physikalischen Isomerie zueinander es auch möglich, daß beide Arten sich gleichzeitig im bunten Gemisch miteinander bilden. Das findet man z. B. nach O. Pauli beim sauren Phenylacridoniumsulfat, von welchem grüne trikline und rote monokline Formen existieren. Die bevorzugte Bildung der einen oder der anderen Art kann man durch den wechselnden Gehalt der Lösung an Wasser, Alkohol und Schwefelsäure beeinflussen.

In mineralogischer Praxis übliche Nachweise des Polymorphismus.

Der Nachweis des Polymorphismus wurde wechselnd mit den Substanzen in mannigfacher Art geführt. Außer den bislang berührten Verhältnissen der Verschiedenheit in der Kristallform bei Identität der prozentischen chemischen Zusammensetzung kommen die Diskontinuitäten in Betracht, die sich in den Eigenschaften der Materie beim Übergang der Modifikationen vollziehen; sie sind z. T. von packender Art, so die Farbenänderung mancher dimorpher Stoffe. Am Jodsilber z. B. wurde durch W. Wernicke (1871) bekannt, daß beim

Erhitzen des Salzes seine Farbe von Gelb in Orange und umgekehrt beim Abkühlen umschlägt. Der Wendepunkt liegt bei 138°. O. Lehmann wies nach, daß dabei hexagonale und isometrische Bauarten miteinander wechseln. Farbenumschlag.

Ein hübsches Demonstrationsobjekt für kräftigen Farbenumschlag bei der Modifikationsänderung wurde auch im Quecksilberjodid entdeckt, dessen rote, tetragonale β-Modifikation beim Erwärmen über 126° in die gelbe orthotrimetrische α-Art übergeht. Von Interesse sind dabei Erscheinungen der Unterkühlung; die rückwärtige Wandlung $\alpha \rightarrow \beta$ verzögert sich; auch bei niedriger Wärme verbleibt dem Salze dann die gelbe Farbe. Indes rückt ein mechanischer Anstoß, etwa das Drücken mit einem Glasstab, die Teilchen alsbald in ihre stabile Lage: der Umschlag von Gelb in Rot tritt ein. Auch bei flüssigen Kristallen ließ sich der Übergang der Modifikationen öfter an Farbenabtönungen erkennen.

In schöner Deutlichkeit zeigt sich die Wandlung der Kristallstruktur beim Übergang einer Modifikation in eine andere oft im polarisierten Lichte. Erhitzt man z. B. eine zwischen gekreuzten Nicols in hellen Interferenzfarben strahlende Borazitplatte, so zieht sich bei 265° die Dunkelheit der Isotropie wie ein tiefschwarzer wandernder Schatten über sie hin, das Zeichen des Überganges orthotrimetrisch → isometrisch; beim Sinken der Wärme läuft er wieder zurück. Von Interesse ist es, zu vermerken, daß ein Eisengehalt der Borazite den Umwandlungspunkt erhöht. Beim Quarz ist der Übergang $\alpha \rightleftarrows \beta$ an der Änderung der Zirkularpolarisation und Doppelbrechung, sowie insbesondere deutlich bei der Beobachtung der beiden Spaltbilder erkannt, die ein Prisma entwirft. Um 575° springen sie plötzlich in eine andere Lage. Veränderung der Polarisationswirkung und Brechung.

Ein magnetischer Nachweis der Modifikationsänderung wurde mit einfachsten Hilfsmitteln am Eisen ausgeführt. Es weist drei Modifikationen auf, den α-, β- und γ-Ferrit der Metallographen; die Umschlagstemperaturen liegen bei etwa 800° und 900°. Wie allgemein bekannt, ist α-Eisen magnetisch; der β- und γ-Art geht dieses Merkmal ab. Erhitzt man also ein Stück reinen Eisens über 800°, so folgt es dem Magneten nicht mehr. Von höchstem, auch praktischem Interesse ist es, daß Beimengungen diese Umschlagstemperatur kräftig beeinflussen. In der Tat gelang es, ein Nickeleisen herzustellen, das auch bei gewöhnlichen Wärmegraden unmagnetisch ist und z. B. den Kompaß nicht erregt, ein für den Schiffbau wichtiger Umstand. Magnetische Veränderungen.

Als ein nützliches Instrument für die einschlägige kristallographische Praxis erwies sich weiter noch das Dilatometer, das aus einer Kapillare und unten anschließendem Behälter zusammengesetzt ist und plötzliche Volumänderungen, wie sie mit den in Rede stehenden Umschlägen in mehr oder minder hohem Grade verbunden sind, anzeigt. Die Probe ruht im Behälter, umgeben von der Flüssigkeit, die sich in die Kapillare fortsetzt. Beim Erhitzen steigt das Fädchen im Haarröhrchen zunächst stetig an; es ändert seinen Stand aber plötzlich beim Umschlage der Probe. Volumänderung.

Da die polymorphen Zustände durch wechselnden Wärmeschatz sich unterscheiden, läßt sich die Wandlung einer Art in die andere auch an der Wärmetönung.

begleitenden Wärmetönung erkennen. Sie ist im allgemeinen kräftig genug, daß auf den Abkühlungs- oder Erhitzungskurven sich in festem Zustande polymorph umbauender Substanzen deutliche Knicke auftreten, gerade wie beim Übergang Flüssig $\rightleftarrows$ Fest. Bei vielen Studien an künstlichen Salzschmelzen wurde diese vortreffliche Methode verwertet.

II. Isomorphie. Die Lehre der Isomorphie ist in genialer Abrundung bereits von F. E. Mitscherlich begründet (1819). Vorläufer in der Entdeckungsgeschichte waren J. B. Romé de l'Isle, der die Bildung von gemischten Kristallen aus Lösungen von Kupfer- und Eisensulfat beobachtete, auch N. Fuchs, der, wie man jetzt weiß, mit vollem Recht, bei gewissen Mineralien ein Vikariieren bestimmter Bestandteile annahm. „Die schwefelsaure Tonerde liefert mit Ammonium so gut wie mit Kali, oder mit diesen beiden Alkalien zugleich Alaun. Das Ammonium kann hier die Stelle des Kali ganz oder zum Teil vertreten und umgekehrt."

Kennzeichen des Isomorphismus.

Aber erst F. E. Mitscherlich faßte die ausschlaggebenden Umstände kurzerhand zusammen, indem er als Charakteristikum des Isomorphismus folgende Merkmale aufstellte: Chemische Analogie, gleiche Kristallform und die Fähigkeit der betreffenden Stoffe, zu einheitlichen Gebilden zusammenzukristallisieren.

Die nähere Prüfung dieser Umstände erweist zunächst, daß die chemische Analogie als isomorph hingestellter Stoffe in der Tat zumeist deutlich ist, so bei der Reihe rhomboedrischer Karbonate: $CaCO_3$ Kalkspat, $MgCO_3$ Magnesit, $FeCO_3$ Eisenspat, $MnCO_3$ Manganspat, $ZnCO_3$ Zinkspat, oder bei der Folge der orthotrimetrischen isomorphen Stoffe $BaSO_4$ Schwerspat, $SrSO_4$ Coelestin, $PbSO_4$ Anglesit. In anderen Fällen ist aber die Analogie doch nicht so ganz glatt ausgeprägt, selbst bei Reihen, die im Hinblick auf Kristallgestalt und Mischkristallbildung für ganz ausgezeichnete Beispiele des Isomorphismus gelten, so bei der Gruppe trikliner Feldspate, deren chemische Verwandtschaftsverhältnisse durch G. Tschermak (1860) unabhängig von seinem lange vergessenen Vorläufer J. F. Ch. Hessel (1826) in einer für immer klassischen Darlegung erörtert wurden; er stellte fest, daß in diesen Mineralien eine fortlaufende chemische Reihe vorliegt, deren Endglieder durch den Albit ($NaAlSi_3O_8$) und den Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) vorgestellt werden. Es läßt sich aber nicht verkennen, daß hier chemisch doch wesentlich verschiedene Typen durch das genetische Band des in allen Verhältnissen Zusammenkristallisierens verknüpft sind.

Daß es sich weiterhin bei isomorphen Körpern nicht, wie Mitscherlich anfangs meinte, um gleiche Kristallgestalten, sondern um nur ähnliche Formen handelt, erkannte der Entdecker des Isomorphismus bald selbst. Die Winkel in der Reihe rhomboedrischer Karbonate mögen das hier zeigen. Die Polkante der Spaltgestalt mißt bei Kalkspat $74^0 55'$, bei Magnesit $72^0 38'$, Eisenspat zeigt $73^0 0'$, Manganspat $72^0 38'$, Zinkspat $72^0 20'$. Und so erhob sich gleich die noch immer unbeantwortete Frage, wie weit Abweichungen der Form bei isomorphen Körpern gehen dürfen.

Hinsichtlich des Zusammenkristallisierens von Stoffen aus gemischten Lösungen haben sich die Ausblicke gleichfalls recht sehr erweitert, insbesondere durch die Darlegungen des großen Forschers in physikalischer Chemie H. W. Bakhuis Roozeboom. Es ist hier der Ort, die Typen der Kristallisationsdiagramme zu mehren, von denen schon S. 620 die Rede war.

Roozeboomsche Diagramme der Bildung isomorpher Mischungen aus Schmelzen.

Sie beziehen sich auf Schmelzen und ihre kristalline Erstarrung. Im Vergleich mit den Zuständen im festen Material ist es nicht uninteressant, vorerst auch die Löslichkeit der flüssigen Stoffe ineinander in Betracht zu ziehen. Es tritt dann in außerordentlich vielen Fällen homogene Mischbarkeit in allen Verhältnissen heraus. Von Wichtigkeit ist es, daß aber manchmal bereits im flüssigen Zustande begrenzte oder auch praktisch gar keine molekulare Durchdringbarkeit waltet, und weiterhin, daß diese Fähigkeit wesentlich von der Temperatur abhängt. Beispiel vollkommener Mischbarkeit sind die chemisch analogen Stoffe Wasser und Alkohol, solche für begrenzte Mischbarkeit Äther und Wasser, Blei und Zink, für fehlende Mischbarkeit Eisen und Blei. Bezüglich der natürlichen Vorkommnisse ist es wichtig, daß Silikate sich anscheinend in jedem Verhältnis als Schmelze molekular durchdringen, während Sulfide und Silikate Schichten übereinander bilden.

Viele Stoffe sind auch im festen Zustande ineinander löslich. Das Diagramm Fig. 52 bezieht sich darauf und erläutert einen Fall völliger Mischbarkeit; es kann nach A. L. Day und E. T. Allen als Typus für die kristallographische Reihe Anorthit — Albit gelten. Eine Schmelze, etwa dem Punkte 1 entsprechend, erkalte (Absinken von 1 auf der Vertikalen); sie fängt bei a an b auszuscheiden, d. h. Mischkristalle (A, B) zu bilden mit vorwaltendem B, dem höher schmelzenden Stoff. Wird die Temperatur der Linie c d erreicht, so sind Schmelze c und Mischkristalle d im Gleichgewicht. Ist also genügend Zeit vorhanden, so werden die b-Kristalle in solche der Zusammensetzung d verändert. Sinkt der Wärmegrad auf e f, so bilden sich f-Kristalle aus denen der d-Art, und da nunmehr Ausscheidungsprodukt und ursprüngliche Schmelze gleich zusammengesetzt sind, hat das Spiel der Pseudomorphosierung des Abgesonderten sein Ende erreicht. Die Schmelze wird fest zu homogenen Kristallen der Zusammensetzung f = a.

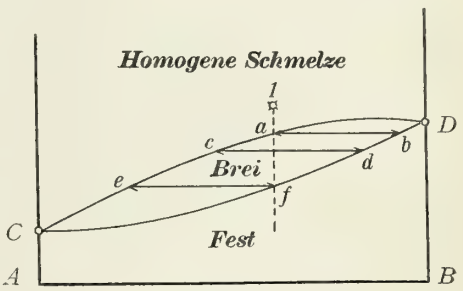


Fig. 52.
Diagramm der Bildung von Kristallen mit völliger Mischbarkeit der Endglieder.

Nicht selten ist die Mischbarkeit im festen Zustande aber begrenzt. Dann kann ein Diagramm nach Art der Fig. 53 die Erstarrung beherrschen. Nach J. H. L. Vogt wird es für die Mischungen von Kalifeldspat und Natronfeldspat gelten. Bei Zusammensetzungen zwischen 100% A und F, z. B. bei Fall 1, ergibt sich gegenüber Fig. 52 nichts Neues, ebensowenig bei solchen zwischen 100% B und G. Schmelzen hingegen, die, wie 2, zwischen F und G fallen, erreichen stets einen eutektischen Punkt E. Der Überschuß über das E entsprechende Normal-

gemisch wird beim Erkalten zunächst ausgeschieden: ist A im Übermaß also dieses, ist B im Überschuß natürlich B, jedesmal aber nicht reine Substanz, sondern mit etwas B, bzw. A in molekularer Mengung. Das wird dargestellt durch die eutektische Horizontale F E G; ist deren Temperatur erreicht, so hat sich der jeweilige Überschuß vollständig ausgesondert, entweder also in Gestalt von G-Kristallen oder solchen der Zusammensetzung F, je nachdem B oder A gegenüber dem eutektischen Gemisch zuviel vorhanden war. Der Rest teilt sich bei konstanter Temperatur in F- und G-Kristalle auseinander. Hat die Schmelze von Anfang an die Zusammensetzung E, so bleibt sie bis zur Temperatur des eutektischen Punktes völlig flüssig und verfestigt sich erst dann zu F und G.

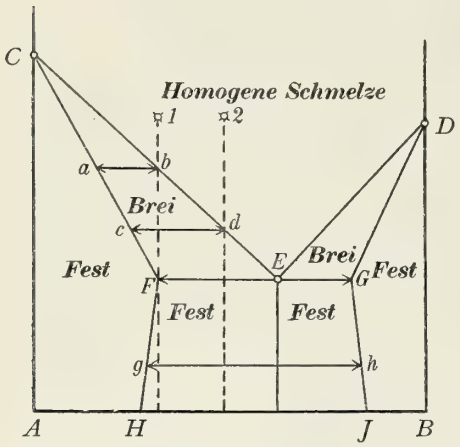


Fig. 53.
Diagramm der Bildung von Kristallen mit teilweiser Mischbarkeit der Endglieder.

Die von der Generalidee der Roozeboomschen Diagramme geleiteten Untersuchungen besonders der Metallegierungen, wie sie in reicher Fülle besonders in der wissenschaftlichen Arbeitsstätte G. Tammanns erforscht sind, haben ein überraschendes Ergebnis gehabt, nämlich daß die Fälle der Mischbarkeit im festen Zustande ungemein verbreitet sind, weit mehr, als man, etwas eingeengt durch die gewohnten Fesseln der Isomorphie, glauben möchte. Man weiß nun, daß vielfach weitgehende, feste, innige Durchdringungen auch bei chemisch nicht analogen Stoffen vorhanden sind. In der Hinsicht ist es vielleicht von Interesse, eine Ansicht des Verfassers zu reproduzieren, die er bereits 1894 über die Meinung A. Arzrunis äußerte, welcher die Fälle der Mischbarkeit bei chemisch analogen Stoffen als isomorphe Mischungen von denen der nicht analogen oder morphotropen Mischungen zu sondern vorschlug. „Man wird dabei bedenken müssen, daß man mehr einen formellen als sachlichen Unterschied hierbei macht, und nicht erwarten können, daß die Mischbarkeit sofort aufhört, oder sich wesentlich anders äußert, wenn eine minder vollkommene chemische Analogie zwischen den Endgliedern vorliegt. Nicht allein die chemische Konstitution, sondern auch die physikalische Molekularbeschaffenheit scheint für die Bildung von Mischungsreihen maßgebend zu sein."

Nach G. Tammann hängt die Mischfähigkeit im festen Zustande auch von der Kristallisationstemperatur insofern ab, als bei höheren Wärmegraden im allgemeinen größere Neigung zur Bildung von Mischungen besteht als bei niederen. Nach ihm ist bestimmender als die chemische Analogie auf die Fähigkeit der Elemente, Mischkristalle zu bilden, die Temperatur der Kristallisation.

Zerfall von Mischungen im festen Zustande.

Die Folge ist, daß es auch noch im festen Zustande beim Abkühlen zu einem Zerfall der Mischung kommen kann. So weiß man es durch N. S. Kurnakow z. B. für das System Chlorkalium — Chlornatrium; die beiden Salze liefern bei

hohen Temperaturen eine lückenlose Mischungsreihe, beim Erniedrigen des Wärmegrades aber entmischen sie sich, schließlich bis zu den reinen Komponenten.

III. Morphotropie. Der Überblick dieser Verhältnisse ergab für die Kristallographen mehr und mehr die Gewißheit, daß alle drei von Mitscherlich aufgestellten Momente des Isomorphismus, sowohl das Merkmal der chemischen Analogie, als auch das der Formähnlichkeit und des Zusammenkristallisierens, nicht scharf genommen werden können. Die einfache Klarheit, wie sie beim ersten Erkennen der Isomorphie zu herrschen schien, ist also in der Tat nicht mehr vorhanden, sie muß in anderer Auffassung der Tatsachen erst erreicht werden. Daher ist es von Interesse, die Überlegungen zu verfolgen, die gemacht sind, um zur neuen Gruppierung und Deutung der hier ohne Zweifel vorliegenden Gesetzmäßigkeiten zu gelangen.

Erste Untersuchungen.

In der Hinsicht ist die Lehre von der Morphotropie in erster Linie von hoher Bedeutung; es ist nicht zu verkennen, daß durch den Begründer dieser Lehre, P. Groth (1870), die Betrachtungen über Isomorphie auf eine breitere und weit festere Grundlage gestellt wurden. Der genannte Forscher bestimmte planmäßig die Veränderungen, welche chemische Substitutionen im kristallographischen Bau hervorrufen, und zwar betrafen seine Untersuchungen und Überlegungen zunächst das Benzol und die Derivate, welche man von diesem Stoff durch einfache und wiederholte Hydroxylierung, Nitrierung, Amidierung, sowie mittels Austauschs von Wasserstoff durch die Methylgruppe oder durch Chlor usw. gewinnen kann. Unverkennbar hoben sich in der Veränderung des Achsenverhältnisses, ev. auch des Kristallsystems der Glieder solcher Reihen recht deutliche Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und der Änderung des Kristallgebäudes heraus.

Topische Achsen.

Einen noch besseren Ausdruck fanden diese geometrischen Wandlungen durch Anwendung der von F. Becke (1893) und W. Muthmann (1894) eingeführten topischen Achsen. In der Tat, wenn man dies ausgezeichnete Hilfsmittel handhabt und die Ergebnisse mit P. v. Groth in Beziehung setzt zur Lehre von der Kristallstruktur, so scheint es, als öffne sich wohl der Weg, der die Forschung auf diesem wichtigen Felde der Kristallographie vorwärts bringt.

Natürlich erfordert sein Begehen die Kenntnis der kristallographischen Daten zahlreicher Stoffe. Leider mangelt es aber in der Hinsicht noch an vielen Stellen, sei es an goniometrischen Bestimmungen, sei es an der Ermittlung physikalischer Konstanten, insbesondere des hier unentbehrlichen spezifischen Gewichtes.

Die topischen Achsen χ, ψ, ω eines kristallisierten Körpers lassen sich ermitteln auf Grund der Überlegung, daß die Volumina der Raumeinheiten der Kristallstruktur den Quotienten Molekulargewicht durch Dichte entsprechen; sie seien Äquivalentvolumina (V) genannt. χ, ψ, ω der Elementarkörper ergeben sich durch eine einfache Rechnung.

Drei solche Zahlen χ, ψ, ω besagen aber nun, wie V. M. Goldschmidt hervorhob, weit mehr als das Achsenverhältnis. In ihm handelt es sich lediglich

um eine Proportion a : b : c, in der b = 1 gesetzt wird. Im Gegensatz dazu sind χ, ψ und ω bestimmte cm-Größen.

Morphotropische Wirkungen.

Mit Hilfe solcher topischen Achsen gelang es, die Änderungen der Kristallstrukturen bei morphotropischen Wandlungen vortrefflich zu überblicken. Einige Beispiele seien nach P. v. Groth angeführt.

NH_4J	$N(CH_3)_4J$	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$
V = 57,51	108,70	162,91	235,95
Isometrisch	Tetragonal	Tetragonal	orthotrimetrisch
χ = 3,860	5,319	6,648	6,093
ψ = 3,860	5,319	6,648	7,851
ω = 3,860	3,842	3,686	4,933.

Die Einführung von $(CH_3)_4$ an Stelle von H_4 des NH_4J hat also das isometrische System in das tetragonale verwandelt; ω, entsprechend der Achse c, hat noch die Dimension der Würfelkante, die horizontalen Dimensionen sind vergrößert. Das zeigt sich fortschreitend auch beim $N(C_2H_5)_4J$, während die Einführung der (C_3H_7)-Gruppen ein ungleiches Auseinanderrücken in den Richtungen hoch, längs und quer des Elementarkörpers, also das orthotrimetrische System bedingt.

Der Eintritt eines Halogenatoms für H bringt gleichfalls oft eine Verringerung der Symmetrie mit sich, während die Nitrogruppe vielfach morphotropisch schwächer als Cl, Br oder J wirkt, ebenso wie die Hydroxylierung. Wichtig ist bei all diesen Deformationen der Umstand, daß ihr Maß außer von der Art der Substitution und der Kristallstruktur noch abhängt von der Größe des chemischen Moleküls, insofern bei kompliziertem Aufbau die morphotropische Kraft des eingeführten Stoffes eine geringere ist als bei einfacheren Verbindungen und daß sie ferner bedingt wird durch die Stellung des ersetzten Wasserstoffs im chemischen Molekül.

Isomorphie als Isomorphotropie.

Unter diesen großen Gesichtspunkten ließ sich die Isomorphie als Morphotropie mit ähnlich wirkenden Substitutionen auffassen; in der rhomboedrischen isomorphen Reihe von $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$ wären Ca, Mg, Fe, Mn, Zn isomorphotrop. Die Änderungen haben ähnliche Größe; der Rahmen des Kristallsystems wird nicht überschritten.

Einfluß der Atomgewichte.

Sehr eingehende sorgfältige Untersuchungen stellte in der Hinsicht A. E. H. Tutton an Sulfaten und Selenaten der Alkalien, auch an sulfatischen und chromatischen Doppelsalzen von Alkalien und zweiwertigen Stoffen an. Die Größe der Atomgewichte von K (39), Rb (85), Cs (133) mit dem für Rb fast genau als Mittel der von K und Cs, machte es möglich, das morphotropische Moment des Atomgewichtes zu würdigen. Es ergab sich das höchst interessante Verhältnis, daß bei den erwähnten Stoffen die Veränderung der topischen Achsen mit dem Atomgewicht meist Parallele hält.

Eutropie.

Auch G. Linck und seine Schüler haben sich in zahlreichen Studien der einschlägigen wichtigen Fragen angenommen. Für die im Zusammenhang mit dem Atomgewicht stehende reihenweise, gesetzmäßige Änderung der kristallo-

graphischen Eigenschaften prägte G. Linck den Namen katamere Eutropie oder Eutropie kurzweg.

Zwar machte F. M. Jäger bei der Besprechung der Tuttonschen Studien darauf aufmerksam, daß ein weiterer Ausblick, eine Übersicht nämlich über alle bezüglich der Salze von Kalium, Rubidium, Caesium bekannten kristallographischen Daten, zeigt, wieviel komplizierter das Problem liegt, als es nach den Ergebnissen an einigen Gruppen zu sein scheint. Indes muß man mit A. E. H. Tutton eben bedenken, daß es der Polymorphismus ist, der die Komplikation in das Thema hineinbringt. Es kommt darauf an, unter den Modifikationen die zusammengehörigen zum Vergleich herauszufinden. Sehr lehrreich sind in der Hinsicht die Erfahrungen über sogenannten Isodimorphismus.

IV. Isodimorphismus. Der Ausdruck besagt, daß zwei Stoffe in je zwei Modifikationen bestehen, die paarweise isomorph sind. Oft ist dabei eine der beiden Gleichgewichtslagen einer Substanz oder je eine von zweien nur in isomorpher Mischung mit dem andern Stoff, nicht frei für sich, bekannt. Das trifft z. B. beim Bittersalz $MgSO_4 . 7 H_2O$ und dem Eisenvitriol $FeSO_4 . 7 H_2O$ zu. Die Mischkristalle des Magnesiumsulfats mit einem Gehalt bis 19% Eisensalz sind orthotrimetrisch, andererseits gibt es monokline Mischungen des Eisensulfats mit Magnesiumsalz bis zu 54% des letzteren. Von 54—81% Bittersalz erstreckt sich eine Mischungslücke. Daraus ist zu erschließen, daß beide Salze dimorph und paarweise isomorph sind.

Isopolymorphismus.

Höchst mannigfaltige Reihen isopolymorpher Art wurden durch A. Ries an den Chloro- und Bromoplatinaten sowie -stannaten der quaternären Ammoniumbasen bekannt. Nach seinen Untersuchungen ist anzunehmen, daß alle Salze, welche sich vom Platinsalmiak $NH_4ClPtCl_4$ durch Substitution von H des NH_4 durch Alkyl ableiten, in nicht weniger als sechs regulären und sechs zugehörigen pseudoregulären Modifikationen möglich sind, deren Existenzgebiete gewisse Intervalle der Temperatur begreifen. Bei den verschiedenen Salzen fallen die sich entsprechenden Modifikationen natürlich nicht in dieselben Wärmegradbereiche, vielmehr findet in der Hinsicht eine gesetzmäßige Verschiebung statt. Die wichtige Folgerung ist, daß man alle Vergleiche von isomorphen Stoffen, z. B. bezüglich der topischen Achsen, der Optik und anderer kristallischer Eigenschaften, nicht bei gleichen, sondern korrespondierenden Temperaturen machen sollte. Wie V. M. Goldschmidt hervorhebt, ist es in der Hinsicht eine bedeutsame Aufgabe der Kristallographie, umfassende Untersuchungen bei möglichst niedriger Temperatur, also gewissermaßen an thermisch fast ruhender Materie zu machen. Nach W. Nernst nimmt ja die spezifische Wärme fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen außerordentlich stark ab. Die Eigenschaften des Kristallgebäudes werden dann also nur wenig durch Wärmebewegungen berührt.

Vergleichbare Temperaturbereiche.

Wichtigkeit kristallographischer Bestimmungen bei niedrigster Temperatur.

V. Eigenschaften der Mischkristalle. Von größter Wichtigkeit bei den Bemühungen, die Verhältnisse des Isomorphismus zu klären, war und ist die Frage nach den Eigenschaften der Mischkristalle. Die Meinung, daß alle physikalischen Umstände von einem zum andern Endgliede rein additiv ver-

laufen, ist von vornherein nicht wahrscheinlich und wurde auch von der Erfahrung widerlegt. Sie zeigt z. B. daß Erstarrungskurven von gemischten Kristallen z. T. ein ausgeprägtes Minimum besitzen. Andererseits fand man Maxima in isomorphen Reihen bezüglich der Härte von Metallegierungen und wiederum Minima hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit. Bezüglich der Gestalt hat man verschiedentlich die Mischkristalle zwischen den Formen der Endglieder befunden, so bei den Plagioklasen, bei anderen aber wieder nicht. Eine Gleichmäßigkeit in der Hinsicht ist auch gar nicht zu erwarten. Allgemein gedacht wird man mit P. v. Groth die durch Beimischung entstandene Formänderung als eine homogene Deformation auffassen, ähnlich wie sie sich beim Erhitzen vollzieht. Der Vergleich mit quellbaren Kristallen (S. 545) liegt dabei gleichfalls nahe. Bezüglich der optischen Verhältnisse isomorpher Mischungen ist der gesetzmäßige allmähliche Übergang der Eigenschaften von einem Endgliede zum anderen verschiedentlich in prächtiger Weise dokumentiert und zu einem ausgezeichneten Hilfsmittel der Diagnose geworden. So spielt bei der Bestimmung der Mischfeldspate in der Reihe vom Albit zum Anorthit der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Optik, insbesondere der Lage der Auslöschungsrichtungen eine bedeutende Rolle. In der nachstehenden Tabelle ist die Verknüpfung beider Eigenschaften nach dem Vorgange von Max Schuster (1879) versinnbildlicht, der mit bewunderungswürdiger Genauigkeit diese grundlegend wichtigen Umstände klarlegte.

Mischung	Auslöschungsschiefe zur Achse a auf c (Fig. 9 S. 559)	Auslöschungsschiefe zur Achse a auf b (Fig. 9 S. 559)
Albit	$+ 4^0 30'$	$+ 19^0$
Oligoklas	bis $- 0^0 35'$	bis $- 2^0 15'$
Andesin	„ $- 2^0 58'$	„ $- 10^0 26'$
Labrador	„ $- 12^0 28'$	„ $- 26^0'$
Bytownit	„ $- 36^0 36'$	„ $- 35^0 30'$
Anorthit	$- 37^0'$	$- 36^0$.

Das schöne allgemeine Ergebnis der Untersuchungen M. Schusters war, „daß die Kalknatronfeldspate auch in optischer Beziehung eine analoge Reihe bilden wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften, und daß jedem bestimmten Mischungsverhältnisse der Grenzglieder auch ein bestimmtes optisches Verhalten zu entsprechen scheint".

In gleicher Hinsicht verwertet man den Wandel der Brechungsexponenten von Feldspatmischlingen. Auch darüber mag eine Tabelle Aufschluß geben.

	Anorthitgehalt in Molekularprozenten	α	β	γ
Albit	0	1,529	1,523	1,539
Oligoklas-Albit	13	1,534	1,538	1,543
Oligoklas	22,5	1,540	1,544	1,547
Labrador	50	1,555	1,558	1,563
Anorthit	100	1,575	1,583	1,588

Weiterhin wurde die Größe des Winkels der optischen Achsen, die ja von dem Verhältnis der Brechungsexponenten abhängt, als ein guter Anhalt für die chemische Natur von Mischungen erkannt. Während z. B. bei Enstatit ($MgSiO_3$) Achse c erste Mittellinie ist, findet man beim Hypersthen ($FeSiO_3$) die optischen Achsen derart verlegt, daß a ihren spitzen Winkel hälftet. Die stofflichen Mittelglieder sind auch in optischer Hinsicht Übergänge. Beim Olivin haben verschiedene Forscher eine ähnliche Verknüpfung chemischer und optischer Umstände erkannt, und bei den Plagioklasen hat man gelernt, die wechselnde konoskopische Interferenzfigur auf den kennzeichnenden Schnitten bestens zur Ermittlung der Feldspatart auszunutzen.

VI. Isotypie. Zum Beschluß all dieser Überlegungen über die Verknüpfung des stofflichen und geometrischen wie physikalischen Wesens kristalliner Materie möge noch einer Betrachtung Raum gegeben werden, die von besonderer Seite aus ein Licht auf die gestaltliche Art der Kristalle wirft.

Eine Durchmusterung der Kristalle nach der Häufigkeit der von ihnen zur Schau gebrachten Kristallsysteme hatte Buys Ballot gezeigt, daß bei chemisch einfach zusammengesetzten Körpern, also ein-, zwei- und dreiatomigen Substanzen, das isometrische und das hexagonale System bevorzugt sind. Nicht zu verkennen ist nach der Meinung des Verfassers weiterhin, daß sich innerhalb der hexagonalen Gruppe chemisch einfach aufgebauter Stoffe, bei der ja im Gegensatz zur winkelstarren isometrischen Abteilung die Möglichkeit des Wechsels der Flächenneigung gegeben ist, drei und zwar nur drei bestimmte Typen der Kristallform geltend machen, unabhängig von der chemischen Natur der Stoffe. Architektonisch gedacht erscheinen somit isometrische und hexagonale Bauweise und innerhalb der letzteren drei Anordnungen der Teilchen besonders stabil zu sein. Dabei ist es charakteristisch, daß die drei Typen des hexagonalen Baus unter sich und zum isometrischen Typus in sehr einfacher Beziehung stehen.

Daß diese Verhältnisse, welche ganze Serien von Stoffen beherrschen, „zufällig" seien, wäre eine unbefriedigende Deutung, vielmehr liegen hier wohl Fingerzeige dafür vor, daß außer den bekannten Gesetzen der Morphotropie und Isomorphie noch eine andere Bauregel in der kristallographischen Welt Gültigkeit hat, wie es scheint, das Gesetz der größten geometrischen Stabilität.

Schlußwort.

Am Ziele der Wanderung im anorganischen Reiche angelangt, die der Verfasser in Gemeinschaft mit den Lesern dieses Werkes unternahm, ist beim Abschiednehmen voneinander ein Überblick der Fahrt gewiß am Platze.

Es galt einem Gegenstande der Forschung, der das Hauptmaterial im Bau unserer Erde ausmacht, aber dennoch außerhalb des Kreises der Naturwissenschaftler nicht sehr vielen auch nur in den breitesten grundlegenden Umständen bekannt ist. Und so erklärt es sich, daß im Anblick der Fülle der für den Leser

neuen Erscheinungen nicht daran gedacht werden konnte, tiefgründig studierend in die Mineralwelt einzudringen. Vielmehr war die Tendenz der gemeinsamen Betrachtungen lediglich die, einerseits die großen Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge herauszuheben, welche im anorganischen Reiche hinsichtlich der Gestalt, des physikalisch-chemischen Wesens und der Entstehung seiner Glieder erkundet worden sind, anderseits das geistige und physische Rüstzeug zu schildern, das den Forschern auf dem in Rede stehenden großen Felde der Naturerkenntnis so manch frohes Gelingen ihrer Untersuchungen ermöglicht hat.

Zuweilen mußten für den naturwissenschaftlich nicht eingeschulten Leser ungewöhnliche Anforderungen an das Vorstellungsvermögen erhoben werden; aber die kleinen Mühen, der Hoffnung gibt sich der Verfasser hin, verschwinden beim Gedenken des besonderen durch sie erschlossenen Reizes unserer Disziplin, die nicht nur den wissenschaftlichen Sinn durch einfache mathematische Faßlichkeit und Klarheit der Erkenntnis befriedigt, sondern zugleich das künstlerische Gemüt erfreut.

Vielleicht hegt der eine oder andere den Wunsch, näheres zu erfahren. Da sei denn zunächst auf eine Reihe deutscher Lehrbücher verwiesen, die den Interessierten weiterführen können. Auch möge eine Anzahl referierender und Originaluntersuchungen bringender deutscher Zeitschriften genannt werden, die dafür sorgen, daß die Fortschritte unserer Wissenschaft baldmöglichst vielen zu Gute kommen. Eine scharfe Trennung zwischen Mineralogie und Gesteinskunde sei auch hier nicht gemacht in der Erkenntnis, daß Petrographie mit Mineralogie auf das Engste zusammenhängt, insofern die Gesteinskunde die Kenntnis der Mineralaggregate bringt, die in geologisch bedeutsamen Massen die steinerne Erdkruste aufbauen.

Deutsche Lehrbücher der Mineralogie und Petrographie.

M. Bauer, Lehrbuch der Mineralogie.
H. Baumhauer, Lehrbuch der Mineralogie.
R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten.
A. Bergeat, Erzlagerstätten.
F. Beyschlag, P. Krusch und J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine.
R. Brauns, Das Mineralreich.
R. Brauns, Chemische Mineralogie.
W. Bruhns, Elemente der Kristallographie.
C. Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie.
P. v. Groth, Physikalische Kristallographie.
P. v. Groth, Chemische Kristallographie, 1. Teil.
G. Gürich, Das Mineralreich.
E. Kaiser, Min.-petrogr. Untersuchungsmethoden.
Th. Liebisch, Geometrische Kristallographie.
Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie.
G. Linck, Grundriß der Kristallographie.
Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie.
K. Oebbeke und E. Weinschenk, Lehrbuch der Mineralogie.
R. Reinisch, Petrographisches Praktikum.
F. Rinne, Elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen Untersuchungen.
F. Rinne, Praktische Gesteinskunde.
H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinskunde.
Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine.
G. v. Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie.
E. Weinschenk, Gesteinsbildende Mineralien und Grundzüge der Gesteinskunde.
F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie.

Ein Handbuch der systematischen Mineralogie besitzt die deutsche Literatur in dem Werke von C. Hintze.

Ein großes Werk über Mineralchemie wird von C. Doelter herausgegeben.

Deutsche Zeitschriften für Mineralogie und Petrographie.

Groths Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie.
Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen.
Fortschritte der Mineralogie.

CHEMIE.

NAMEN-REGISTER.

Von E. v. Meyer.

A.

Abderhalden 412.
Abegg 375.
Achard 9.
Adet 31.
André 457.
Andrews 483.
Anschütz 65.
Aristoteles 1.
Arrhenius 78, 275, 357.
Auer von Welsbach 146, 505 flg.
Avogadro 36, 43, 59, 201, 266.

B.

Bayen 12, 14, 16.
Baeyer, A. von 232, 254, 329, 436, 520 flg.
Bakhuis Roozeboom 300.
Balmer 312.
Becher 6.
Becquerel, Ed. 303, 333.
Becquerel, H. 136.
Beer 312.
Beilstein 255, 259.
Bemmelen, van 424.
Benrath 333.
Bergman 10.
Berthelot 258, 280, 283, 297, 300, 480, 509.
Berthollet 10, 21, 28, 78, 302, 328, 492.
Berzelius 34 flg., 48 flg., 53, 55, 146, 199, 209 flg., 213, 236, 258, 265, 341 flg., 424, 446, 487.
Beyerinck 430.
Birkeland 490.
Bischoff 465.
Black 11.
Blomstrand 72.
Boltzmann 269, 280.
Boscovich 26.
Bottazzi 412.
Boussingault 414 flg., 436 flg., 446, 465, 472.
Boyle 2, 3 flg., 9, 265.
Bredig 375.
Brown 329.
Brücke 377.
Brühl 308.
Buchner 244.
Bunsen 58, 76 flg., 146, 200, 255, 304 flg., 306 flg. 321, 481, 498, 505.
Burgess 315.
Butlerow 65, 255, 258.
Byk 326.

C.

Cannizzaro 69, 201.
Carey Lea 328.
Caron 453.
Cavendish 12, 456, 481, 489.
Chance 495.
Chapman 315.
Chaucourtois 73.
Chevreul 513.
Choiselat 328.
Ciamician 241, 324.
Claude Bernard 377.
Claus, Ad. 221.
Clausius 269, 274, 349.
Clément 486.
Cleve 146.
Coehn 306, 375.
Cohnheim, O. 412.
Cousin 18.
Couper 65.
Courtois 52.
Crookes 456, 487.
Curie, P. 136.
Curie, S. 136, 145.
Curtius 122.
Czapek 412.

D.

Daguerre 301.
Dale 304, 308.
Dalton 26, 28 flg., 265.
Daniell 346.
Davy 33, 47 flg., 302, 340 flg., 414, 442, 478, 498.
Debierne 139.
Demokrit 26.
Dennstedt 200.
Descartes 26.
Désormes 486.
Desprez-Trouton 273.
Deville, St. Claire 77.
Döbereiner 72.
Dorn 139.
Draper 316, 328.
Drude, P. 310.
Du Bois-Reymond 377.
Dulong 38.
Dumas 43, 56 flg., 200, 212.
Dyar 424, 491, 495.

E.

Eder 333.
Edison 504.
Ehrlich, P. 246.
Einhof 463.
Einhorn 245.
Einstein 314.
Ekeberg 146.
Empedokles 1.
Engelmann 329.
Engler 81, 145.
Eötvös 273.
Erlenmeyer 70, 255.
Eyde 490.

F.

Faraday 45, 247, 266, 304, 344 flg., 373.
Fechner 343.
Fick 377.
Fingerling 469.
Fischer, Emil 229, 242, 254, 401.
Fischer, Otto 254.
Fittig 255.

Foerster, Fr. 375.
Frankland 61 flg., 69, 215, 254.
Franklin 334.
Frémy 494.
Freundlich 277.
Fourcroy 19, 21.
Fürth, von 412.

G.

Galvani 335 flg.
Garten 330.
Gay-Lussac 32, 51, 54, 56, 199, 211 flg., 265, 302.
Gazzeri 426.
Gerhardt 59, 207, 213 flg., 254, 258.
Gibbs, J. W. 280.
Giesel 137.
Gilbert 415, 436.
Gladstone 304, 308.
Gmelin, L. 44, 255.
Goldberg 316, 318.
Graebe 254, 520.
Gray 139.
Greville, Williams 518, 525.
Grieß, P. 248, 523.
Grotthuss, v. 303, 339, 341, 349.
Grouven 467.
Guldberg 271, 279.
Gutrie 328.

H.

Haber 300, 375, 459.
Hamburger 412.
Hammarsten 412.
Hantzsch 231, 312.
Hassenfratz 31, 432.
Hazard 422.
Hefner-Alteneck 503.
Heidenhain 377.
Hellriegel 416, 439 flg., 452.
Helmholtz 280, 304, 310, 324, 355, 361, 377, 480.
Helmont, van 2, 11.
Hemming 491, 495.
Henneberg 254, 465, 467.
Henri 330.
Henry 112.
Hertz 304 flg.
Herz 300.
Heß 77, 280.
Higgins 26.
Hittorf 304, 347, 350 flg.
Hoff, van't 68, 78, 217, 227, 275, 277, 307, 322, 355, 405, 487, 497.
Hoffmann 9.
Hofmann, A. W. 60, 201, 247, 254, 517, 519.
Homberg 9.
Hoppe-Seyler 412.
Horstmann 280.
Humboldt, Al. v. 454.
Hutchinson 430.

I.

Immendorf 413 flg.
Ingen-Houß 414, 432, 436.

J.

Jacobi, H. M. 348.
Jörgensen 12.
Joule 480.
Jungius, Joachim 2, 26.

K.

Kammerlingh Onnes 276.
Kauffmann 333.
Kayser 312.
Kekulé 31, 64, 65 flg., 69, 215 flg., 219, 220 flg., 254, 258, 520.
Kellner 413 flg., 424, 442, 466 flg., 470 flg.
Ketteler 310.
Kjeldahl 200, 408.
Kirchhoff, G. 76, 264, 304 flg.
Klaproth 22.
Klinger 324.
Knietsch 488.
Knop 415, 437, 443.
Knorr 254.
König, J. 473.
Kohlrausch, Fr. 347, 353 flg., 358.
Kolbe 63 flg., 69, 215, 255, 258.
Kopffer 200.
Kopp 77, 271.
Kossel, A. 243, 376 flg.
Kries, v. 330.
Krusch 142.
Kruse 412.
Kühn, G. 466.
Kühne 330.
Kunckel 9.

L.

Laar 68.
Laborde 145.
Ladenburg 221.
Landolt 264, 308.
Laplace 18.
Lasareff 323.
Laurent 56 flg., 59, 212.
Lavoisier 14 flg., 17 flg., 264, 478.
Lawes 415, 436, 447.
Le Bel 68.
Le Blanc 334 flg., 375.
Leblanc, N. 478, 491.
Le Chatelier 280.
Lecoq de Boisbaudran 146.
Lehmann 466.
Leibniz 26.
Lenard 143.
Leucipp 26.
Ley 333.
Libavius 2.
Liebermann 254, 520.
Liebig 54 flg., 199, 209 flg., 242, 245, 250 flg., 253 flg., 256, 258, 414 flg., 417 flg., 433, 442, 446 flg., 464 flg., 472 flg., 475, 497, 516.
Limpricht 255.
Lomonossow 8, 19, 26.
Lorentz 308.
Lorenz 375.
Lüppo-Cramer 328.
Luther 301 flg., 318, 320, 325, 331, 375.

M.

Malaguti 57.
Mansfield 517.
Marchlewski 330.
Marggraf 9, 247.
Marignac 146.
Mariotte 4, 265.
Markownikoff 255.
Maxwell 269, 304 flg.
Mayer, Ad. 438, 473.
Mayer, R. J. 304, 480.
Mayow 5.
Melsens 212.
Mendelejeff 73 flg., 268.
Merling 245.
Meyer, D. 425.
Meyer, E. v. 1 flg. 26 flg.
Meyer, Lothar 73, 268.
Meyer, Rich. 314.
Meyer, Viktor 201, 254.
Mitscherlich 38, 422, 446.
Moissan 509.
Mond 495.
Monge 18.
Morgen 469.
Morveau, G. de 8, 22.
Mosander 146.

Mosotti 274.
Müller, Alex. 447.
Müller, Joh. 377.
Müntz 438.
Mulder 424, 446.

N.

Nernst 274, 277, 278, 298, 300, 361.
Newlands 73.
Nicholson 519.
Niepce de St. Victor 301.
Nietzki 311.
Nilson 146.
Nobbe 415, 440.
Nordenskiöld 12.
Noyes 375.

O.

Ohm, G. S. 342 flg.
Oppenheimer 412.
Ostwald, Wilh. 276, 277, 300, 360, 375.

P.

Paracelsus 1.
Pasteur 226 flg., 304, 307, 377, 406.
Péan de St. Gilles 283.
Perkin, W. H. 240, 255, 518, 521.
Petit 38.
Pettenkofer 254, 465, 469.
Pfeffer 329.
Pfeiffer 466.
Pflüger 377, 466.
Pintsch, J. 508.
Pitsch 438.
Planck 280, 300, 305, 314.
Plotnikow 320, 331.
Plücker 304.
Pollitzer 300.
Polstorff 415, 443.
Precht 313.
Priestley 12 flg., 302, 414, 432, 436, 456, 479.
Pringsheim 316.
Proust, 24, 28.
Prout 72, 267.
Pugh 436.

R.

Ramsay 76, 139, 263.
Ratel 328.
Rayleigh 76, 263.
Regnault 481.
Reinke 436.
Richards 263, 266 flg.
Richter, J. B. 24, 27.
Richter, M. 259.
Ritter, J. W. 302, 338, 343, 365.
Ritthausen 468.
Rive, de la 354.
Rivero, M. de 487.
Rodewald 422.
Röhmann 412.
Röntgen 136.
Roscoe 258, 306, 321.
Rouelle 15.
Rubner 465.
Rumford 478.
Runge 312 flg., 517.
Russel 430.
Rutherford 13, 138.
Rydberg 312.

S.

Sachs, J. 443.
Salm-Horstmar 415.
Saussure 302, 414, 432, 442 flg.
Schaffner 495.
Scheele 10, 12, 13, 302, 328, 479, 492, 514.
Schiel 207.
Schiff 273.
Schmidt, G. C. 136.
Schmidt, H. W. 145.
Schönbein 372.
Schönherr 490.
Schorlemmer 258.
Schultz 452.
Schultz-Sellak 328.
Schulze, J. H. 301.
Schütze 311.
Schwerz 432.
Seebeck 302.
Sellmayer 310.
Senebier 302, 414, 432.
Siemens, Fr. 482, 504.
Silber 324.
Sieveking 145.
Soddy 139.
Söderbaum 34.
Sömmering 338.
Solvay 491, 495.
Soxhlet 452.
Sprengel 414, 424, 442, 446.
Stahl 6.
Stark 333.
Stas 263, 265.
Sterry Hunt 60.
Stöckhardt 446, 468.
Stohmann 466 flg.
Swan 504.
Sylvius de la Boe 2.

T.

Tachenius 2.
Tappeiner 465.
Tennant 492.
Thaer 414, 432, 446, 463.
Thales 334.
Thénard 33, 51, 199, 302.
Timirjaseff 329.
Thompson, H. S. 426.
Thomsen, J. 280, 297, 300, 480.
Thovert 276.

V.

Vauquelin 21.
Verguin 519.
Villard 138.
Voit 465.
Volta 336 flg., 338, 354.

W.

Waage 279.
Waals, van der 268.
Wagner, P. 425.
Walden 375.
Wallach 197 flg.
Walz 447.
Warburg 306 flg.
Way, Th. 426.
Weigert 317, 325 flg., 329.
Wenham 504.
Wenzel 27.
Werner, A. 91, 231.
Wien, W. 305.
Wiener, O. 305.
Winkler, Cl. 488.
Winogradsky 430.
Winther 319.
Wiegmann 415, 443.
Will 200.
Williamson 60, 70, 254.
Willson 509.
Willstätter 329, 444.
Wislicenus, J. 226, 230, 255.
Witt 311, 475 flg., 523.
Wittwer 304, 322.
Wöhler, Fr. 55, 209, 211 flg., 218, 236, 243, 251, 255, 512.
Wöhler, Loth. 81 flg.
Wolff, E. 415, 445, 447, 463, 467 flg., 472.
Wood 313.
Wurtz 69, 70, 254.

Z.

Zincke 255.
Zinin 255.

SACH-REGISTER.

Von E. v. Meyer.

A.

Abbau organischer Verbindungen 202 flg.
Abraumsalze 123, 497.
Absorption des Lichtes 310.
Absorptionsgesetz, photochemisches A. 303.
Absorptionskurve 315.
Académie des sciences 23.
Academia Leopoldina 23.
Accademia del cimento 23.
Acceptor 404.
Acetessigsäure 397.
Acetylen 158.
Ackerbau, Beziehungen der Chemie zum A. 413—471.
Additive Eigenschaften 271.
Adrenalin 410.
Adsorptionsverbindungen 102.
Äquivalentgewicht 90.
Ätzalkalien 124.
Agrikulturchemie 413 flg.
—, Begründung der A. 414 flg.
Akademien 23.
Akkumulator 347 flg.
Aktinometer, photochemisches A. 303.
Aktivierung des Sauerstoffs 107.
Aktivierung von Chlor 317.
Alizarin 248.
Alizyklische Verbindungen 223.
Alizarin 520.
—, Industrie der A.-Farbstoffe 521.
—, Kampf zwischen natürlichem und künstlichem A 521.
Alkalimetalle 124, 340.
—, Entdeckung der A. 33.
Alkaloide 224, 514.
Allotrope Modifikationen 109.
Aluminium 148.
Amikronen 100.
Ammoniak 115, 120flg.
Ammoniak-Sodaindustrie 495 flg.
Ammonsalze als Düngemittel 455.
Anästhetika 245.
Analyse 102.
Analyse, mikrochemische A. 379.
— organischer Stoffe 199 flg.
Anilinfarbstoffe 248, 518 flg.
Anilin, technische Gewinnung des A. 517.
Anionen 346.
Anode 346.
Antimon 167.
Antiphlogistisches System 18 flg.
—, Aufnahme außerhalb Frankreichs 18.
Antipyretika 245.
Antiseptika 245.
Äquivalenzgesetz, elektrochemisches Ä. 266.
Äquivalente (L. Gmelin) 44.
—, elektrochemische Ä. 45
Arginase 400.
Arginin 400.
Argon u. a. 76, 116.
Arsen 166.
Arzneimittellehre 244.
Assimilation der Kohlensäure 329.
Assimilation der Kohlensäure in der Pflanze 414, 432 flg.
Assimilation des Stickstoffs in der Pflanze 436, 439 flg.
Asymmetrie des Kohlenstoffatoms 68.
Asymmetrisches Kohlenstoffatom 227, 307
Atmosphäre, Bedeutung der A. für die Pflanzen 419.
Atome, Unterscheidung von Molekülen 59.
Atome, Verkettung der A. 65 flg.
Atomgewichte (Berzelius) 36 flg., 41 flg.
—, Einheit für die A. 39.
—, Bestimmung der relativen A. 41 flg.
—, Schwankungen der A. 43 flg.
—, Tabelle der A. 42, 83 flg.
— der Elemente 83 flg.
—, Konstanz der A. 265.
—, relative A. 30, 82.
Atomhypothese 266.
Atommodelle 217.
Atomwärmen (Dulong-Petit) 38.
Atomtheorie, Vorgeschichte 26.
— Daltons 28 flg.
—, Ausgestaltung der A. durch Berzelius 35 flg.
Atomverkettung 216.

Atomzeichen 38.
—, durchstrichene 45.
Auerglühlicht 152.
Aufbau organischer Verbindungen 202.
Autogene Schweißung 107.
Autoxydation 106, 404.
Azofarbstoffe 248, 523.

B.

Bakterien, Symbiose von B. mit Pflanzen 441, 453.
Baryum 132 flg.
Basen 92 flg.
Bathochrome Gruppen 311.
Beizenfarbstoffe 249.
Beleuchtungswesen 247.
Benzoesäure 394.
Benzoltheorie 67.
—, Bedeutung der B. für die Teerindustrie 520.
Benzoltheorien 220 flg.
Benzolverbindungen 223.
Benzoyl 211.
Berlinerblau 159.
Beryllium 131.
Bessemer-Verfahren 194
Bindung der Atome 216.
Bindungsisomerie 219.
Bindungsstriche 65.
Blausäure 159.
Blei 163.
Bleiakkumulator 163.
Bleicherei 515.
Bleikammerprozeß 176.
Bleiverbindungen 164.
Blenden 174.
Blut 408.
Blutkörperchen, rote B. 380.
Blutlaugensalz 159.
Boden, Bedeutung des B. für Pflanzenwachstum 420.
—, Eigenschaften des B. 420 flg.
—, chemische Zusammensetzung des B. 420 flg.
—, physikalische Zusammensetzung des B. 432.
—, Absorptionsvorgänge im B. 426 flg.
—, bakterielle Tätigkeit im B. 428 flg.
—, katalytische Vorgänge im B. 431.
—, Reaktion des B. 425.
Bodenanalyse 420 flg., 425.
Bor 147.
Borax 147.
Borsäure 147.
Braunstein 186.
Brom 183.
Bunsenbrenner 505.

C.

Cadmium 134.
Cäsium 123.
Calcium 130 flg.
Calorimetrie 481.
Carbide 158.
Carbonate 157.
Carborundum 153.
Cellulose 250.
Cer 146.
Chemie, Entwicklung der Ch. 1 flg.
Chemische Forschung und chemische Technik 475 flg.
— Konstitution (Berzelius) 49, 53, 63.
— Technik, Beziehungen der ch. T. zur chemischen Forschung 475 flg.
—, Entwicklung der ch. T. in früheren Zeiten 477 flg.
— in verschiedenen Ländern 478 flg.
Chemischer Unterricht 253 flg.
Chemische Unterrichtsmittel 22.
— Verbindung 81.
— Zeitschriften 23.
Chemolumineszenz 313.
Chemotherapie 245.
Chilisalpeter 455.
Chlor 182.
— ein Element 33, 51.
—, Fabrikation des C. 492 flg., 500.
Chloride 185.
Chlorkalk 183.
Chlorknallgas 183.
Chlorophyll 329, 434.
Chloroplasten 391.
Cholesterin 384.
Chrom 178 flg.
Chromgerbung 180.
Chromophore Gruppe 311.
Corpusculartheorie Boyles 3, 23.

D.

Dampfdichtebestimmungen (Dumas) 43.
Deaconprozeß 183.
Desintegration radioaktiver Elemente 140 flg.
Desmotropie 233.
Dialyse 101.
Diamant 154.
Dielektrizitätskonstante 274.
Diffusion 276.
Dileucylglycylglycin 382.
Dipeptide 382.
Dispersion 309 flg.
Dissoziation 202.
—, elektrolytische D. 89, 95, 275, 282 flg.
—, elektrolytische D. (Arrhenius) 357 flg.
Dissoziationskonstante 360.

Dissoziierende Kraft 274.
Doppelatome (Berzelius) 45.
Dualismus (Berzelius) 48 flg., 53 flg.
—, elektrochemischer D. 341 flg.
Düngemittel, künstliche D. 447 flg., 454 flg.
Düngerlehre 418.
Düngung der Kulturpflanzen 446 flg.
Dunkelreaktionen, Vergleich von D. mit Lichtreaktionen 322.
Dynamik, chemische 88.

E.

Edelgase 76, 100, 116.
Edelmetalle 98.
Eigenschaften, chemische 261.
—, physikalische 260.
Einzelspannung 364.
Eisen 191 flg.
—, Gewinnung des E. 193.
—, Rosten des E. 194.
Eisenerze 192.
Eisenvitriol 192.
Eiweißkörper 381.
Elastin 386.
Elektroanalyse 103, 368.
Elektrochemie 334 flg.
— ‚Anfänge der E. 334 flg.
—, technische E. 375.
Elektrochemische Gesetze (Faraday) 344 flg.
— Theorien 46 flg.
— (Davy) 47.
— (Berzelius) 47 flg.
Elektrochemischer Gegensatz 48 flg.
Elektrode 346.
Elektrolyse 338 flg., 344, 346 flg.
— (Faradays Gesetz) 45.
— gemischter Metallsalzlösungen 368.
—, technische E. von Alkalichloriden 499 flg.
Elektrolyte 94, 346.
Elektrolytische Beweglichkeit 276.
Elektromotorische Kraft 348.
— Kraft und chemisches Gleichgewicht 365.
Elektronentheorie 309.
Element, Begriff E. 3, 82.
Elemente der Alten 1.
—, galvanische E. 337, 347.
— osmotische Theorie der g. E. 361 flg.
—, chemische Theorie der E. 354 flg.
—, Häufigkeit der E. 85.
—, Periodisches System der E. 72 flg., 84 flg.
—, Tabelle der E. 83 flg.
Emanium 139.
Emissionsspektren 312 flg.
Energie, chemische E. und Wärme 297.
Enolform 233.
Entzündungstemperatur 292.
Enzym 390.
Enzyme 243 flg.
Erbium 145.
Erden, seltene 145.
Erhaltung des Stoffs 19.
Ernährung, Lehre von der E. der Pflanzen 413 flg., 432 flg.
—, Lehre von der E. der Tiere 463 flg., 465 flg.
Essigsäure, Konstitution der E. 63.
Europium 145.
Extinktion, photochemische E. 306, 315.

F.

Farbe, Beziehungen der F. zur chemischen Zusammensetzung 309, 311.
Färberei 515.
Farbstoffe, natürliche F. 516.
—, künstliche (Teer-)F. 518.
Farbstofftheorie 523.
Ferment 390.
Fermente, imidolytische F. 399.
—, proteolytische F. 399.
Fettbildung 466 flg.
Fette 387.
—, Industrie der F. 248, 513.
Fleischbildung 465.
Fluor 182.
Fluoreszenz 313.
Flußsäure 182.
Fontaktoskop 145.
Formaldehyd, als Zwischenprodukt für Kohlehydrate 436.
Formelgleichungen 40.
Formelsprache (Berzelius) 38 flg.
Forschungsinstitute 253, 256.
Fütterungslehre 469 flg.
Furfurol 395.

G.

Gadolinium 145.
Gärungsvorgänge 244, 250.
Gallium 148.
Galvanismus 335 flg.
—, Deutung des G. 336.
—, elektrische Natur des G. 336.
Galvanoplastik 348.
Galvanostegie 348.
Gasanalyse 104.
Gase, Kenntnis der G. 11 flg.
Gasfeuerungen 481 flg.
Gasgesetze (Gay-Lussac) 33.
Gasglühlicht 505 flg.
Gele 101.
Gemenge 81, 262.
Generatorgas 156.
Germanium 151.

Gewebszelle 385.
Gips 132.
Glas 160.
Gleichgewicht, chemisches G. 87 flg., 282 flg.
Gleichgewichte, photochemische G. 324 flg.
Glycerinindustrie 514.
Glycylalanin 382.
Glykogen 386.
Glykokoll 394.
Glykoside 386.
Glykuronsäure 395.
Gold 127.
Goldpurpur 163.
Granula 399.
Graphit 154 flg.
Grundstoffe, alchemistische 1.
Gründüngung 452.
Guanolager 454.

H.

Halogene 181.
Harnstoff 393.
Heilquellen 112.
Heizung 482 flg.
Helium 76, 116.
Heterozyklische Verbindungen 224.
Heuwerte 463 flg.
Hexobiosen 386.
Hippursäure 394.
Hochofenprozeß 193.
Holmium 145.
Homologe Reihen 207.
Homogentisinsäure 397.
Hormone 410.
Humus, Bedeutung des H. 453.
Humuslehre 414, 432 flg.
Hydrazin 122.
Hydrolyse 396.
— organischer Stoffe 204.
Hypsochrome Gruppen 311.

I.

Iatrochemie 1.
Indigo 248.
—, technische Synthesen des I, 521.
Indium 148.
Ionen 346 flg.
—, Wanderung der I. 350.
—, osmotischer Druck der I. 362.
Iridium 190.
Isomerie 35, 67 flg., 208 flg., 218 flg., 225 flg.
—, geometrische I. 230.
—, optische I. 68.
—, Radikal-I. 67.
—, Struktur-I. 67.
—, Stellungs-I. 67.
Isomorphismus (Mitscherlich) 38.
— 97.

J.

Jahresbericht von Berzelius 35.
Jod 184.

K.

Kältemaschinen 483.
Kältemischungen 95.
Kakodyl 211.
Kaliindustrie 497.
Kalisalze als Düngemittel 460 flg.
—, Vorkommen u. Produktion der K. 461.
Kaliumpermanganat 187.
Kaliumverbindungen 123 flg.
Kalksalpeter 457.
Kalkstickstoff 115, 457, 510.
Kaolin 161.
Katalase 402.
Katalyse 99, 402.
—, photochemische K. 317.
Kataphorese 101.
Kathode 346.
Kationen 346.
Kautschuk 253.
—, künstlicher K. 525.
Kerntheorie 57, 212.
Ketoform 233.
Kiese 172.
Kieselsäure 159 flg.
Kinetische Gastheorie 269.
Knallgas 110.
Knallquecksilber 136.
Kochsalz 124.
— Gewinnung von K. 496.
Kohlehydrate 386.
Kohlenoxyd 156.
Kohlenstoff 153 flg.
Kohlenstoffverbindungen s. Organische Verbindungen.
Kohlensäure 156.
— als Pflanzennährmittel 433 flg.
— im Blut 411.
—, Assimilation der K. 329.
Kokerei 502 flg.
Kollagen 385.
Kolloide 81, 100, 262, 407.
—, Fällung von K. 277.
Komplexsalze 96.
Kompressibilität 274.
Königswasser 185.
Kondensation organischer Verbindungen 240.
Konfiguration 405.
Konstanz der Masse 264.
Konstitutionsformeln 201 flg.
Konstitutive Eigenschaften 271 flg.
Kontaktprozeß (Schwefelsäure) 175.
Kontaktprozesse 99.
Koordinationsverbindungen 91.
Korund 149.

Kreatin 394.
Kritische Temperatur 106.
Kritischer Druck 106.
Kritische Zustände der Gase 268.
Kristallisation 96.
Kristalloide 101.
Küpenfarbstoffe 249.
Kupfer 126.
— Legierungen des K. 127.

L.

Laboratorien, Unterricht in L. 253 flg.
Laccase 402.
Lachgas 117.
Lanthan 145.
Leblanc-Sodaindustrie 491 flg.
—, Nebenprodukte der L.-S. 492, 494.
Lebenserscheinungen, Chemie und L. 388.
Lebenskraft 235.
Lebensluft = Sauerstoff 14.
Legierungen 92.
Lehr- und Handbücher der anorganischen Chemie 196.
— der organischen Chemie 258.
— der physikalischen Chemie 277, 300, 333, 375.
— der physiologischen Chemie 412.
— der Agrikulturchemie u. ähnl. 472.
Leiter erster und zweiter Klasse 336.
Leitfähigkeit 343, 353 flg.
—, äquivalente L. 358.
— und Dissoziation 357 flg.
Leitung, Theorie der elektrischen L. 349 flg.
Leuchtgas 155.
— für Heizzwecke 504.
—, Entleuchtung des L. 505.
Leuchtgasindustrie 501 flg., 503.
—, Fortschritte der L. 505 flg.
Licht, Bedeutung des L. für Pflanzenwachstum 434 flg.
Lichtempfindlichkeit 326.
—, Beziehungen der L. zu anderen Eigenschaften 327.
— der Silbersalze 301 flg.
— von Farbstoffen 302.
Lichtreaktionen, Vergleich von L. mit Dunkelreaktionen 322.
—, spezifische Natur der L. 323.
—, umkehrbare L. 324, 326.
Lichtstärke, Beziehung der L. zur chemischen Wirkung 302.
Linienspektra 312.
Lipoidsubstanz 407.
Literatur für die Abschnitte I. u. II. 80, III. 196, IV. 258.
— für physikalische Chemie (Abschnitt V) 277, 300, 333, 375.
— zu Abschnitt VI. 412.
Literatur zu Abschnitt VII. 472.
Lithium 123.
Lösevermögen 274.
Löslichkeit, Theorie der L. 285 flg.
Löslichkeitsgesetz (Dalton) 96.
Lösung 81.
Lösungen 262.
Lösungstension, elektrolyische L. 361 flg.

M.

Macheeinheit 145.
Magnesium 131, 134.
Mangan 186.
—, Verbindungen des M. 186 flg.
Massenwirkungsgesetz 94, 280 flg.
Maßanalyse 103.
Mesothor 139.
Metalle 92.
Metalloide 91.
Metamerie 209.
Metastabile Systeme 96.
Methan 158.
Methylglykoside 401.
Mineraldüngung 448.
Mineralische Bestandteile der Pflanzen 442 flg.
Mineralquellen 9.
Mineralstöffler 415.
Minimum, Gesetz des M. 417, 446.
Mörtel 133.
Moleküle, Annahme von M. 37, 59.
Molekulargewicht 82.
Molekulargewichtsbestimmung 200 flg.
Molekulargröße organischer Verbindungen 200.
Molekularhypothese 266.
Molekularrefraktion 308.
Molekulartheorie (Avogadro) 37, 82.
Molekularvolumen 271.
Moloxyd 404.
Molybdän 180.
Multiple Proportionen 28, 29, 82.

N.

Nährstoffe der Pflanzen 415, 424 flg.
— der Tiere 463 flg.
—, plastische 464.
—, respiratorische 464.
Natriumverbindungen 123 flg.
Neutralitätsgesetz (Richter) 27.
Nickel 193.
Nitrate 118.
Nitrite 120.
Nitroglycerin 119.
Nomenklatur Lavoisiers 20.
Normalelemente 348.
Nucleinsäure 381, 383.

O.

Oberflächenspannung 273.
Öle, ätherische 251 flg.
—, Industrie der Ö. 513.
Ohms Gesetz 342 flg.
Opal 160.
Optische Aktivität 227 flg.
Organische Chemie 197 flg.
—, allgemeine Bedeutung der o. Ch. 256 flg.
— Beziehungen der o. Ch. zur Physiologie 242.
— zur chemischen Industrie 247.
Organische Präparate, Industrie von o. P. 514.
Organische Verbindungen in alter Zeit 197.
—, Bestandteile o. V. 198.
—, Metamorphosen o. V. 237 flg.
—, Quantitative Analyse o. V. 199.
—, Industrie o. V. 511 flg.
— Gruppeneinteilung o. V. 205.
—, gesättigte o. V. 206, 220.
—, ungesättigte o. V. 206, 220.
—, zyklische o. V. 223.
Ornithursäure 394.
Ortsisomerie 225.
Osmium 190.
Osmoregulierung 409.
Osmotischer Druck 275, 407, 409.
— (van't Hoff) 355 flg.
Osmotische Theorie der Stromerzeugung (Nernst) 361.
Oxybuttersäure 397.
Oxydationen in Organismen 396.
—, physiologische 401, 404.
Oxydation organischer Verbindungen 204.
Oxydationstheorie Lavoisiers 17.

P.

Paarlinge (Berzelius) 58, 63.
Palladium 189.
Passivität 150, 372.
Peptide 382.
Perioden der Elemente 73 flg.
Periodisches System 268.
— der Elemente 72 flg.
— I. Gruppe 122.
— II. „ 130.
— III. „ 145.
— IV. „ 151.
— V. „ 164.
— VI. „ 171.
— VII. „ 181.
— VIII. „ 187.
Phasen 283.
Phenolschwefelsäure 395.
Phlogistontheorie Stahls 5 flg.
—, Sturz der Ph. 18.
Phosgen 302.
Phosphatide 381, 383.
Phosphor 165, 167.
—, Modifikationen des P. 165 flg.
—, Sauerstoffverbindungen des P. 168flg.
Phosphoreszenz 314.
Phosphorsäuredünger 459.
Phosphorwasserstoffe 171,
Photochemie des Sehens 330.
— der Silberhaloide 328.
—, Wichtigkeit der P. 331 flg.
Photographie 251, 301.
Photokatalyse 319.
Physikalische Chemie 77.
Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen 234.
Physiologie, allgemeine Ph. 378, 389 flg.
—, Beziehungen der Chemie zur Ph. 376—412.
Plasma 379.
Platin 188, 190 flg.
—, Verbindungen des Pl. 189 flg.
Platinmetalle 187 flg.
—, Trennung der P. 188 flg.
Pneumatische Chemie 11.
Polarisation 343.
— bei Elektrolysen 366 flg., 371 flg.
Polarisationsebene, Drehung der P. 304.
Polarisationsstrom 367.
Polarität 339.
Polonium 137.
Polymerie 209.
Porzellan 161.
Potentialsprung 367 flg., 371.
Pottasche 125.
Principe acidifiant (Lavoisier) 17.
Prinzip vom kleinsten Zwang 96.
Prognosen neuer Elemente 75.
Protamine 386.
Proteasen 399.
Proteine 381.
Protoplasma, Bausteine des P. 380, 392.
—, chemische Struktur des P. 378.
Ptomaine 243.
Pyridin 394.

Q.

Quarz 159.
Quecksilber 135.

R.

Racemie 228 flg.
Radikaltheorie 56, 211.
Radioaktive Stoffe 136 flg.
Radiothor 139.
Radium 136 flg.
— -Verbreitung 142 flg.
—, Darstellung des R. 143.
—, physiologische Wirkungen des R. 143.
—, therapeutische Anwendung 144.
Radiumemanation 137 flg.

Raubbau (Liebig) 417 flg.
Raumerfüllung 274.
Raumisomerie 225 flg.
Reaktionen, endotherme 87.
—, exotherme 87.
Reaktionsgeschwindigkeit 87, 289, 291 flg.
—, photochemische R. 321 flg.
Reaktionsisochore, Gleichung der R. 295.
Reaktionskoeffizienten 281.
Reduktionsprozesse 398.
Refraktionsvermögen 235.
Respirationsapparat 465.
Reste, Theorie der R. 60.
Riechstoffe 251.
—, Synthese von R. 524.
Ringbildung, Theorie der R. 231.
Roheisen 193.
Rotationsvermögen 235.
Royal Society 3.
Rubidium 123.
Rubin 149.

S.

Sättigungskapazität 215.
—, konstante 70.
Sättigungswert der Elemente 61.
Salpeter 118 flg.
Salpetersäure 118.
—, Fabrikation der S. 488.
—, Fabrikation synthetischer S. 490.
Salze 93.
—, anorganische S. als Nährstoffe der Pflanzen 443 flg.
Salzlager 112.
Salzsäure 184.
—, Fabrikation der S. 492, 497 flg.
Samarium 145.
Saphir 149.
Säurehaloide 185.
Säuren 92.
—, Stärke der S. 285.
Sauerstoff 105.
—, Entdeckung des S. 12.
—, Gewinnung von S. aus Luft 510.
Scandium 145.
Schießbaumwolle 119.
Schlafmittel 245.
Schmelzpunkt 234.
Schmiedeeisen 194.
Schwefel 171 flg.
—, Modifikationen des S. 172.
—, Verbindungen des S. 174 flg.
Schwefelsäure 175 flg.
— nach dem Kammerverfahren 487 flg.
— nach dem Kontaktverfahren 487 flg.
Schweflige Säure 174.
Schutzkolloide 102.
Schwermetalle 98.
Secretin 411.
Sicherheitslampe Davys 33.
Siedepunkt 234.
Silberhaloide, Photochemie der S. 328.
Silicium 153, 159 flg.
Soda 125.
Sodaindustrie 491 flg.
Sodarückstände 495.
—, Gewinnung von Schwefel aus S. 495.
Sole 101.
Spannung, elektrische S. 343.
Spannungsreihe 48 flg., 109, 336 flg.
— in modernem Sinne 364.
Spannungstheorie Baeyers 232.
Spektralanalyse 75 flg., 77, 103, 304.
Spermatozoen 380.
Spiegelbildformen 226 flg.
Spiritus igno-aëreus 5.
Sprengstoffe 250.
Stärkearten 386.
Stahl 194.
Stallmistdüngung 450 flg.
Statik, chemische 88.
Stearinindustrie 514.
Steingut 161.
Steinsalz 436 flg.
Stellungsisomerie 225.
Stereoisomerie 68, 225 flg.
Stereochemie, Beziehungen der St. zur Physiologie 405.
Sterine 384.
Sterische Hinderung 232.
Stickoxyde 117.
Stickstöffler 415.
Stickstoff 114.
—, Aktivierung des S. 115.
—, Entdeckung des S. 13.
—, Ernährung von Pflanzen mit S., bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen 437 flg.
—, Gewinnung von S. aus Luft 510.
—, Verbindungen des S. 117 flg.
Stickstoffdünger 455 flg.
— aus Luftstickstoff 456 flg.
Stickstoffdüngung 448.
Stoffeigenschaften 261.
Stoffwechsel, Gesetze des St. der Tiere 464.
—, Lehre vom St. 407.
Strahlungstheorie 305.
Stromstärke, elektrische St. 343.
Strontium 130 flg.
Strukturformeln 218.
Strukturtheorie 65, 218.
Submikronen 100.
Substitutionstheorien 56, 212.
Sulfat 125.
—, industrielle Verwendung des S. 494.
Superphosphat 169, 459.
Synthese organischer Verbindungen 202. 235.
—, Methoden der S. o. V. 239 flg.
Synthesen im Organismus 391.
— durch Fermente 403.

T.

Tantal 165.
Tautomerie 68, 233.
Teer, Industrie des T. aus Steinkohlen 502 flg., 517 flg.
Teerfarbstoffe 248.
—, Industrie der T. 518 flg.
—, Synthesen der T. 519 flg.
Teerprodukte 249.
Terbium 145.
Textilindustrie 515.
Thallium 148.
Theorie, elektromagnetische Th. des Lichtes 305.
Theorien, Geschichte der Th. der organischen Chemie 210 flg.
Thermit 150.
Thermochemie 278 flg.
—, Entwicklung der Th. 279 flg., 286 flg.
—, praktische Th. 481.
Thermochemische Gleichungen 287.
— Werte 290.
Thermochemisches Prinzip von Berthelot 297 flg.
Thomasschlacke 194.
— als Düngemittel 460.
Thorerde, Bedeutung der T. für Gasglühlicht 506.
Thorium 152.
Thulium 145.
Tierchemie 464.
Titan 151.
Triaden 72.
Tripeptide 382.
Tyndallphänomen 81.
Typentheorie (Dumas) 57.
—, neuere (Gerhardt) 59 flg.
— 213.
Tyrosin 397.
Tyrosinase 402.

U.

Übereinstimmende Zustände (v. d. Waals) 268, 270 flg.
Ultramarin 161.
Ultramikroskop 100.
Ultraviolette Strahlen 302.
Unitarismus 50 flg., 58.
Uranpecherz 180.

V.

Valenz 90, 214.
—, Lehre der V. 61 flg., 70 flg.
—, Maximal-V. Neben-V. Partial-V. 72.
Vanadin 165.
Verbindungen, molekulare V. 71.
Verbindungsgewichte (L. Gmelin) 44.
Verbindungsverhältnisse, konstante V. 27.
Verdampfungswärme 273.
Verdichtete Gase 484.
Verflüssigung der Luft 105 flg.
Vergolden 128.
Versilbern 128.
Verteilungssatz 283.
Verwandtschaftslehre 278 flg., 280 flg.
—, Entwicklung der V. 279 flg.
Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms 64.
Voltas Säule 337 flg.
—, chemische Zersetzungen durch V. S. 338.
Volumgesetz (Gay-Lussac) 36, 265.
Volumtheorie (Berzelius) 36.

W.

Wärme, Bedeutung der W. für chemische Technik 480 flg.
Wärmeerzeugung in der Technik 482.
Wärmesatz, erster W. 286 flg.
—, zweiter W. 293 flg.
Wärmesummen, Gesetz der konstanten W. 288 flg.
Wärmetheorem (Nernst) 298.
Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 350 flg.
Wasser 111 flg.
—, Bedeutung des W. in der chemischen Technik 484 flg.
—, Zusammensetzung des W. (Cavendish, Lavoisier) 17.
Wassergas 110, 156.
Wasserglas 160.
Wasserstoff 109.
Wasserstoffsäuren 52.
Wasserstoffsuperoxyd 111.
Weißblech 195.
Wertigkeitstheorie 214.
Widerstand, elektrischer W. 343.
Wismut 167.
Wolfram 180.

Y.

Ytterbium 145.
Yttrium 145.

Z.

Zeichensprache Daltons 31.
— Berzelius' 38 flg.
Zelle 379.
Zellkern 379.
Zement 161.
Zersetzungsprozesse in der Pflanze 441.
Zink 134.
Zinn 161 flg.
Zinnober 135.
Zirkon 152.
Zuckerarten, Konfiguration der Z. 229.
Zuckerindustrie 247, 512 flg.
Zymase 402.
Zymogen 399.

ALLGEMEINE KRISTALLOGRAPHIE UND MINERALOGIE.

NAMEN-REGISTER.

Von Fr. Rinne.

A.

Aepinus 614.
Agricola 579.
Airy, G. B. 606.
Allen, E. T. 621, 639.
Amici, G. B. 593, 594.
Arago, F. 596, 602, 605.
Arrhenius, S. 587, 633.
Arzruni, A. 640.

B.

Babinet, J. 556, 603.
Barlow, W. 538, 567.
Bartholin, E. 554, 596.
Bauer, M. 553, 628, 647.
Baumhauer, H. 567, 574, 577, 583, 588, 647.
Beck, R. 647.
Becke, F. 567, 574, 591, 593, 596, 606, 608, 632, 641.
Beckenkamp, J. 538, 541, 543, 549, 573, 611.
Becker, A. 549.
Behrens, H. 615.
Bemmelen, J. M. van 617.
Benedicks, C. 551.
Berek, M. 593.
Bergeat, A. 647.
Bernhardi, J. 564, 572.
Bertin, A. 596, 606.
Bertrand, E. 593, 594, 603, 606.
Berwerth, F. 632.
Berzelius, J. 618, 635.
Beyschlag, F. 587, 647.
Biot, J. B. 596, 598, 605.
Blum, R. 627.
Boeke, H. E. 549, 567, 594, 623, 630.
Boricky, E. 595, 615.
Bourgeois, L. 627.
Bradley, W. M. 618.
Brauns, R. 592, 595, 609, 615, 630, 647.
Bravais, A. 538, 563, 567.
Breithaupt, J. F. A. 629.
Brewster, D. 588, 596, 605, 606, 608.
Bruhns, W. 627, 647.
Bunsen, R. 619, 621.
Buys Ballot, Chr. 643.

C.

Carangeau 556.
Cäsalpinus, A. 555.
Claire Deville, H. St. 627.
Cornu, F. 536, 629.
Curie, P. 563, 567, 576.

D.

Daubrée, A. 627.
Day, A. L. 594, 613, 621, 639.
Debray, H. 627.
Delafosse, G. 540.
Des Cloizeaux, A. 606, 608.
Dittler, E. 547.
Doelter, C. 594, 613, 621, 647.
Doss, B. 629.
Duhamel, J. M. C. 612.
Durocher, J. M. E. 627.

E.

Ebelmen, J. J. 627.
Endell, K. 613.
Everding, H. 587.

F.

v. Fedorow, E. 538, 567, 577, 604.
v. Fersmann 573.
Fizeau, H. 610.
Ford, W. E. 618.
Fouqué, F. 627.
Frankenheim, M. L. 538.
Fremy, E. 627.
Fresnel, A. 596, 598, 599, 602, 605.
Friedel, Ch. 567.
— G. 551, 553.
Friedrich, W. 542.
Fuchs, C. W. C. 615.
Fueß, R. 556, 593.

G.

Gadolin, A. 563, 567.
Gagel, C. 629.
Geinitz, E. 587.
Gerhart, H. 576.
Geßner, C. 555.
Gill, A. C. 574.
Glinka, K. D. 552.
Goldschmidt, V. M. 543, 630, 641, 643.
— V. 541, 554, 556, 565, 566, 573, 574, 577, 578.
Grandjean, F. 551, 554.
Graßmann, J. G. 558.
Groth, P. v. 538, 542, 566, 567, 576, 584, 607, 634, 641, 642, 644, 647.
Grubenmann, U. 632.
Gürich, G. 647.

H.

Haidinger, W. 605.
Harbort, E. 587.
Haushofer, K. 615.
Hautefeuille, P. 627.
Haüy, R. J. 538, 556, 561, 566, 614, 633.
Hecht, B. 565.
Heim, A. 591, 632.
Herschel, J. 605.
Hertz, H. 590.
Heß, E. 572.
Hessel, J. Chr. Fr. 562, 567, 638.
Hilton 565.
Hintze, C. 647.
Huygens, Chr. 538, 555, 596, 599.

J.

Jäger, F. M. 643.
Jänecke, E. 623.
Jannasch, P. 617.
Johnsen, A. 553, 576, 626.
Junghann, G. 577.

K.

Kaiser, E. 647.
Kepler, J. 558.
Klaproth, M. H. 633.
Klein, C. 567, 583, 593, 609.
Klément, C. 615.

Klocke, F. 609.
Knipping, P. 542.
Kobell, F. v. 612.
Königsberger, J. 603.
Krantz, F. 595.
Krusch, P. 647.
Kundt, A. 614.
Kurnakow, N. S. 640.

L.

Lamé, G. 612.
Lasaulx, A. v. 593, 594, 606.
Laue, M. 542.
Lavizzari, L. 574.
Le Chatelier, H. 594.
Lehmann, O. 546, 547, 579, 634, 637.
Leitz, E. 543.
Lépinay, Macé de 603.
Lepsius, R. 591, 632.
Lévy, A. M. 558, 593, 627.
Liebisch, Th. 567, 596, 647.
Linck, G. 642. 647.
Linné, K. v. 579.
Löwinson-Lessing, F. 548.
Lommel, E. 596, 606.

M.

Mallard, E. 551, 583, 608, 609.
Malus, E. L. 596, 601.
Marbach, H. 606.
Meunier, St. 627.
Meyer, O. 574.
Miers, H. A. 548.
Milch, L. 586.
Miller, W. H. 558.
Minnigerode, B. 563, 567.
Mitscherlich, F. E. 610, 612, 633, 638.
Möbius, A. F. 572.
Mohs, F. 566, 589.
Moissan, H. 627.
Mügge, O. 536, 585, 588, 617, 632.
Muthmann, W. 641.

N.

Nachet, C. S. 594.
Nacken, R. 594, 621.
Naumann, K. F. 566, 567, 572, 647.
Nernst, W. 543, 576, 643.
Neumann, F. E. 563, 564, 596, 606, 610, 612.
Nicol, W. 601.
Niggli, P. 625.
Nörremberg, J. G. Ch. 607.

O.

Öbbeke, K. 647.
Ostwald, Wi. 635.

P.

Pauli, O. 636.
Penfield, S. L. 566, 574.
Pfaff, F. 588.
Prandtl, L. 589.
Pulfrich, C. 611.

Q.

Quenstedt, F. A. 563.

R.

Rath, G. v. 566.
Rauber, A. 576.
Reinisch, R. 647.
Reinitzer, F. 546.
Renard, A. 615.
Reusch, E. 587, 588.
Rieke, R. 613.
Ries, A. 643.
Rieß, P. 614.
Rinne, F. 549, 551, 580, 586, 588, 589, 594, 617, 623, 630, 632, 640, 645, 647.
Ritzel, F. 575, 577.
Rohn, C. 567.
Romé de l'Isle, J. B. 555, 566, 638.
Röntgen, W. C. 612.
Roozeboom, H. W. Bakhuis 620, 623, 639.
Rose, G. 563, 614.
Rosenbusch, H. 593, 622, 647.
Rosiwal, A. 590.

S.

Sadebeck, B. A. M. 566.
Schaum, K. 545, 635, 636.
Schenck, R. 536, 547.
Schimper, A. F. W. 545.
Schönfließ, A. 538.
Schrauf, A. 566.
Schreiber, H. 626.
Schulten, A. v. 627.
Schumoff, V. 547.
Schuster, M. 644.
Schroeder van der Kolk, J. L. C. 596.
Seeber, L. A. 540.
Senarmont, A. de 612, 627.
Shepherd, E. S. 621.
Smits, A. 621, 625.
Sohncke, L. 538, 541.
Sommerfeldt, E. 538, 567, 577.
Sonstadt, E. 592.
Sorby, H. C. 593.
Steno, N. 555.
Stille, H. 587.
Stokes, G. G. 612.
Stremme, H. 629.
Streng, A. 615, 619.
Stromeyer 633.
Strüver, J. 566.

T.

Tammann, G. 547, 640.
Tolloczko, St. 536.
Tschermak, G. v. 567, 568, 583, 616, 638, 647.
Tutton, A. E. H. 642.

V.

van't Hoff, H. J. 623.
Vater, H. 627.
Verneuil, E. Ph. 627.
Viola, C. 567.
Vogelsang, H. 580.
Vogt, J. H. L. 621. 639, 647.
Voigt, W. 543, 605.
Voigt und Hochgesang 595.
Vorländer, D. 546, 547.

W.

Wanner 594.
Websky, M. 556.
Weinschenk, E. 647.
Weiß, Chr. E. 573.
— Chr. S. 557, 558, 566, 572.
Werner, G. A. 533, 618.
Wernicke, W. 636.
Whewell, W. 558.
Wiener, Chr. 541.
— O. 609.
Winkel, R. 593.
Wöhler, F. 627.
Wollaston, F. 556.
Wright, F. E. 574, 593, 603, 604, 608, 621.
Wülfing, E. A. 572, 595, 647.
Wulff, G. 565, 567.

Z.

Zirkel, F. 593, 647.
Zschimmer, E. 552, 553.

SACH-REGISTER.

Von Fr. Rinne.

A.

Abbau von Kristallen 551, 617.
Abnutzbarkeit 590.
Achsen 557.
— optische 597.
— -kreuz 557, 567.
— -schnitte 557.
— topische 641.
Amorphe Materie 543.
Amorphosierungspunkt 544, 612.
Anisotrope Körper 597.
Anlegegoniometer 556.
Anomalien, optische 608.
Auflösungsgeschwindigkeit 536.
Ausdehnung durch die Wärme 535.
Auslöschung 603.
Ausscheidungsfolge 621.
Ätzfiguren 574.

B.

Baueritisierung 553, 628.
Biegungsfiguren 587.
Bildung kristalliner Stoffe 618.
Brechung 596.
Brucit 551.

C.

Chemische Formeln 616.
Chemische Kristallographie 614.
Chloritisierung 628.

D.

Dekreszenz 538.
Doppelbrechung durchsichtiger Körper 596, undurchsichtiger K. 603.
Drehspiegelung 562.
Druckfestigkeit 588.
Druckfiguren 587.

E.

Egalisierungskristallisation 550.
Elastizität 588.
Elektrische Eigenschaften 613.
Enantiomorphie 606.
Enantiotropie 634.
Eutropie 642.
Entwässerungsfiguren 575.
Eutektikum 621.

F.

Facies von Gesteinen 549.
Festigkeit 588.
Flächensymbole 557, 558.
Flüssige Kristalle 545.
Form der Kristalle 533.

G.

Gase in Schmelzflüssen 625.
Gebirgsdruck 587.
Gelbildung 629.
Geometrische Kristallographie 554.
Globulite 580.
Gnomonische Projektion 565.
Goniometrie 554, 555.
Gyrale 561.
Gyre 561.
Gyroide 562.

H.

Halbflächigkeit 572.
Härte 535, 589.
Härteskala 589.
Hemiedrie 572.
Hemimorphismus 573.
Heteropolarität 536.
Hilfsapparate zum Mikroskop 594.
Holoedrie 572.

I.

Idealfestigkeit 589.
Implikationsgefüge 581.
Indizes 558.
Interferenz 601, 607.
Isomerie 635.
Isomorphie 638.
Isomorphotropie 642.
Isopolymorphismus 643.
Isotrope Körper 597.
Isotypie 645.

K.

Kaolinisierung 628.
Keime 547.
Kerngestalt 538.
Kieselsäuregele 616.
Koenenit 552.
Kohäsionsverhältnisse 585.
Kompensatoren 603.

Komplikationsgesetz 577.
Konoskopische Methoden 606.
Konoskopische Untersuchung 601.
Konstanz der Neigungswinkel 555.
Kontaktmetamorphose 630.
Körniges Gefüge 580.
Kristallberechnen 566.
Kristallformen 571.
— Häufigkeit 577.
Kristallgerippe 579.
Kristalline Materie 533.
Kristallisationsgeschwindigkeit 547.
Kristallisationshof 548.
Kristallisationsschemata 619, 639.
Kristallisationsschieferung 632.
Kristallisationsvermögen 547.
Kristallisieren 547.
Kristallklassen, Herleitung 567.
Kristalloblastisches Gefüge 581.
Kristallographische Grundgesetze 555, 559.
Kristallskelette 579.
Kristallsysteme 567.
Kristalltracht 538.
Kristallwachstum 576.
Kristallzeichnen 565.

L.

Lehrbücher 647.
Lichtabsorption 535.
Lichtfiguren 575.
Linear polarisiertes Licht 600.
Linienprojektion 563.
Longulite 580.
Lösungsgenossen, Einfluß auf Kristallgestalt 575.
Lösungskörper 574.
Lötrohr 612.

M.

Margarite 580.
Materie, kristalline 533, amorphe 543.
Meerwasser 623.
Meroedrie 572.
Metamorphosen 627.
Meteoreisen 551.
Mikrochemische Analyse 615.
Mikrolithe 580.
Mikroskop 593; Verwendung 595.
Mimesie 583.
Mineralbildung 625.
Mischkristalle 639, 643.
Mischungsreihe der Feldspate 644.
Mittellinie, optische 598.
Modifikationsänderung 550.
Modifikationen kristalliner Materie 634.
Monotropie 634.
Morphotropie 641.

N.

Netzdichte 540.
Nicolsches Prisma 601.

O.

Ophitisches Gefüge 581.
Optische Gruppen 596, 604.
Optische Untersuchungen 595.
Ornamentik, Prinzipien 568.
Orthoskopische Methoden 601.

P.

Paramorphosen 627.
Phasenregel, mineralogische 631.
Physikalische Kristallographie 585.
Piezoelektrizität 614.
Plastizität 585.
Pleochroismus 604.
Pneumatolytische Bildungen 626, 630.
Polarisationston 602.
Polymorphismus 633, 636.
Polysymmetrie 584.
Porphyrisches Gefüge 581.
Präparate für das Mikroskop 595.
Projektion 563.
Pseudomorphosen 627.
Punktprojektion 564.
Punktsysteme 541.
Pyroelektrizität 613.
Pyrometamorphose 630.

Q.

Quellende Kristalle 545.

R.

Raumgitter 539.
Reflexionsgoniometer 556.
Regionalmetamorphose 631.
Resorptionen 582, 624.
Röntgenstrahlen 542.

S.

Sammelkristallisation 548, 549.
Schalen des Erdballs 531.
Schemata der Kristalloptik 597.
Schiebung 587.
Schlagfiguren 534, 587.
Schlämmverfahren 592.
Schmelzbarkeit 612.
Schmelzen 544.
Schmelzfiguren 535.
Schwere Flüssigkeiten 592.
Serpentinisierung 628.
Sinnbilder des Kristallinen 537.
Spaltbarkeit 534.
Spaltungsmineralien 625.

Spezifisches Gewicht 590.
Stabilitätsgesetz 645.
Stereographische Projektion 564.
Strahlengeschwindigkeitsflächen 598.
Symmetrieachse 561.
Symmetrieebene 561.
Symmetrie, geometrische 560.
— optische 596.
— Vergleich der physikalischen und geometrischen 614.
— -gesetz 561.
— — zentrum 560.
Syngonien 567.

T.

Talkisierung 628.
Tautomerie 636.
Tautozonale Flächen 550.
Teilflächigkeit 573.
Temperatureinfluß 610.
Tetartoedrie 573.
Thermische Eigenschaften 610.
Thermometamorphose 630.
Tiefenstufen 632.
Topische Achsen 641.
Translation 585.
Trennung von Mineralien 592.
Trichite 580.

U.

Umbau von Kristallen 551.
Umformung von Kristallen 587
Umstehen 550, 626.
Universalmethode, optische 604.
Urpunkt 576.

V.

Verkümmerungen der Kristalle 580.
Verwitterung 628.
Viertelflächigkeit 573.
Vizinalflächen 560.
Vollflächigkeit 572.
Volumgesetz 591, 632.

W.

Wärmeausbreitung 612.
Weiche Kristalle 545.
Wellenlängenflächen 600.
Wellennormalen 600.
Winkelmessung 554.
Winkelspiegel 572.

Z.

Zeitschriften 647.
Zeolithe 553, 617.
Zeolithisches Wasser 617.
Zirkularpolarisation 605, 606, 607.
Zone 558.
Zugfestigkeit 589.
Zwangskristallisation 632.
Zwillingsbildung 582.
Zwillingsgleitung 587.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20982 1831